ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE,
M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCII. BAND. 2. HEFT

MIT 19 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1917

Ausgegeben am 24. April 1917.

Z

Preis des Bandes (6 Hefte) M. 22.—.

Inhalt.

Seite

Bücherschau.



Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

Von

M. v. Smoluchowski.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 9. 16.)

I. Einleitung.

So sehr auch bis heute die Literatur über Koagulation kolloider Lösungen angewachsen ist, sind doch unsere Kenntnisse betreffs des quantitativen Verlaufs, sowie betreffs des Mechanismus des Koagulationsprozesses äusserst mangelhaft. Die meisten Forscher begnügen sich mit qualitativen Beobachtungen oder stellen ihre Messungsreihen in Tabellen oder Kurvenform[1]) dar, da die mathematische Wiedergabe derselben auf aussergewöhnliche Schwierigkeiten stösst.

In den interessanten Arbeiten[2]) von S. Miyazawa, N. Ishizaka, H. Freundlich, J. A. Gann wird allerdings eine formelmässige Zusammenfassung des empirischen Versuchsmaterials, sowie eine Aufklärung desselben nach Analogie mit den Gesetzen der chemischen Kinetik angestrebt. Aber klare Gesetzmässigkeiten haben sich bisher auf diese Weise nicht ergeben, und wurden sogar gewisse, anfangs aufgestellte Gesetzformeln (Paine, Freundlich und Ishizaka) bei exakterer Prüfung (Freundlich und Gann) als unhaltbar zurückgenommen[3]).

Die Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, auf dem empirisch-induktiven Wege zu einem Verständnis der hier geltenden Gesetze zu gelangen, kann man nun als einen Grund auffassen, einmal den um-

---

[1]) Vgl. z. B.: A. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 174 (1912); Kolloid-Zeitschr. **10**, 169 (1912); A. Lottermoser, Kolloid-Zeitschr. **15**, 145 (1914); H. H Paine, Kolloidchem. Beihefte **4**, 24 (1912); Kolloid-Zeitschr. **11**, 115 (1912).

[2]) S. Miyazawa, Journ. Chem. Soc. Tokio **33**, 1179, 1210 (1912); N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 97 (1913); H. Freundlich u. N. Ishizaka, ebendort **85**, 398 (1913); Kolloid-Zeitschr. **12**, 230 (1913); J. Gann, Kolloidchem. Beihefte **8**, 64 (1916).

[3]) Siehe Abschnitt VI.

gekehrten, deduktiven Weg zu betreten und — so gewagt dies auch angesichts der Unkenntnis des inneren Mechanismus der Koagulation scheinen mag — wenigstens gewisse theoretische Leitgedanken auszuarbeiten, welche einen Fingerzeig bei der Bearbeitung dieses Gebietes geben könnten. Im folgenden wird ein derartiges, theoretisches Schema der Koagulationskinetik entwickelt werden[1]), welches ich infolge einer Anregung Prof. R. Zsigmondys ausgearbeit habe, als derselbe sich im Laufe seiner Untersuchungen über koagulierende Goldlösungen an mich brieflich mit der Frage wandte, ob sich nicht auf Grund einer gewissen, weiterhin zu besprechenden Vorstellungsweise eine mathematische Theorie dieser Erscheinungen entwickeln liesse.

Diese Theorie will aber natürlich nicht mit einem Schlage eine definitive Aufklärung des ganzen Koagulationsproblems geben, sondern sie bezweckt vorderhand nur eine mathematische Formulierung des der unmittelbaren Beobachtung zugänglichen Mechanismus dieser Erscheinung. Dabei wird in erster Linie der Grenzfall der von Zsigmondy untersuchten „raschen“ Koagulation ins Auge gefasst, welcher einer vollständigen Entladung der Kolloidteilchen infolge reichlichen Elektrolytzusatzes entspricht. Es scheint mir aber, dass sich diese Theorie in wenig modifizierter Gestalt auch auf langsame (durch unvollständige Entladung hervorgerufene) Koagulation übertragen lässt, und dass sie ein Mittel bilden dürfte, die komplizierten Vorgänge dieser Art teilweise zu entwirren und die vorher erwähnten experimentellen Untersuchungen theoretisch zu verwerten.

Hiermit kommen wir auf die Frage zurück, warum die empirisch-induktive Methode bisher zu keinem rechten Erfolge geführt hat. Ich glaube, dass dies grösstenteils an einem Umstand von prinzipieller Bedeutung liegt: dass in fast allen bisherigen Arbeiten gewisse Grössen, wie Zähigkeit, relative Menge der unter bestimmten Bedingungen in Lösung befindlichen Substanz, Lichtdurchlässigkeit, als Mass der Koagulation betrachtet wurden, während es in Wirklichkeit gar kein exaktes „Mass der Koagulation“ gibt, indem letztere sich gar nicht durch eine einzige Variable darstellen lässt. Jene messbaren Grössen hängen in äusserst verwickelter und grösstenteils unbekannter Weise von verschiedenen Variablen, nämlich sowohl von der Anzahl, wie auch von der Grösse, Gestalt, Struktur der Kolloidteilchen und der sich allmählich bildenden Aggregate ab, und es ist auch nicht möglich, umgekehrt aus

[1]) Die Hauptresultate habe ich in einem von der Wolfskehlstiftung veranstalteten Vortragszyklus in Göttingen, 20.—22. Juni, mitgeteilt; siehe Physik. Zeitschr. 17, 557, 585 (1916).

dem resultierenden Gesamteffekt eindeutige Schlüsse auf die Partial-Vorgänge zu ziehen.

Man kann ebenso wenig erwarten, einfache und allgemeine Gesetze für jene Grössen zu finden, wie etwa für den Dampfdruck, die Zähigkeit oder die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit, welche aus mehreren, gegenseitig in chemischer Reaktion stehenden Komponenten gemischt ist. Einfache Gesetzmässigkeiten bestehen in letzterem Falle nur für die Änderungen der Molekülzahlen; ebenso sind sie bei der Koagulation nur für die Änderungen der Anzahlen von Teilchen bestimmter Gattungen zu erwarten, nicht für die dadurch bewirkten Gesamtänderungen gewisser physikalischer Eigenschaften. Von diesem Standpunkt aus wären als rationelles Versuchsmaterial nur direkte, in bestimmten Zeitintervallen vorgenommene Zählungen der Teilchen (der verschiedenen Kategorien) anzusehen, wie sich solche nach Zsigmondys Methoden an kolloiden Goldlösungen ausführen lassen[1]).

Leider ist die Anwendbarkeit derselben vorderhand auf wenige derartige Fälle beschränkt und mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Doch gelang es Zsigmondy in letzter Zeit, seine Methoden zu vervollkommnen, worüber er an anderer Stelle ausführlicher berichten wird, und ist zu hoffen, dass in Zukunft auf diese Weise ein umfangreicheres, exakt definiertes Versuchsmaterial erhalten werden wird. Vorläufige, von Zsigmondy gütigst mitgeteilte Messungen sollen auch im folgenden den ersten Prüfstein für unsere Theorie bilden, und zwar werden wir sehen, dass sie dieselben in befriedigender Weise wiedergibt. Ebenso wird nachgewiesen werden, dass auch die Hauptresultate der früheren Arbeiten in ihr eine vollkommene Erklärung finden. Das berechtigt zur Hoffnung, dass sie sich auch bei weiteren derartigen Untersuchungen, wenigstens als vorläufiger Wegweiser nützlich erweisen werde.

II. Physikalische Grundlagen der Koagulationstheorie.

Trotz aller auf diese Untersuchungen verwendeten Mühe mangelt es noch immer an einer klaren Erkenntnis der wirksamen Ursachen, welche Stabilität oder Koagulation bedingen, und es erscheint schwierig, zu entscheiden, welche der so verschiedenartigen, von Kolloidforschern verfochtenen Vorstellungen man als Grundlage der theoretischen Behandlung

[1]) Ähnliche Zählungen sind zur Darstellung des Koagulationsverlaufes von J. Reissig [Ann. d. Phys. **27**, 186 (1908)] und insbesondere von A. Galecki [Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 174 (1912); Kolloid-Zeitschr. **10**, 169 (1912)] ausgeführt worden. Auf dieselben kommen wir noch in Abschnitt IV zurück.

auszuwählen habe. Deshalb müssen wir uns vor allem über diese Fragen ein Urteil bilden.

Das eine wird heute wohl allgemein anerkannt, dass die koagulierende Wirkung des Elektrolytzusatzes bei irreversiblen Hydrosolen auf einem elektrischen Phänomen beruht, welches mit der durch denselben bewirkten, aus elektrosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen bekannten Verminderung der Teilchenladung parallel geht und ursächlich eng zusammenhängt.

Hardy[1]), welcher diesen Zusammenhang zuerst bemerkte, wollte ihn durch eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht der Teilchen erklären, indem das Niedersinken der Teilchen kataphoretische „Dornsche" Ströme erregen müsste, welche der Bewegung entgegenwirken müssten. Zweifellos besteht tatsächlich ein solcher Effekt, doch kommt er praktisch nicht in Betracht[2]); überhaupt ist die Fällung, auf welche sich diese Theorie bezieht, offenbar nur ein sekundärer Vorgang, die primäre Ursache desselben, das Zusammenballen der Teilchen würde aber unerklärt bleiben.

Billiter[3]) fasst die Koagulation als direkte elektrostatische Anziehungswirkung der Ionen auf die geladenen Teilchen auf. So einfach kann aber der Mechanismus sicher nicht sein, denn da wären die spezifischen Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Ionen unerklärlich. In Anbetracht der Beweglichkeitsunterschiede müssten sich übrigens die Ionen an die Teilchen anlagern und nicht umgekehrt, und es müssten daselbst elektrische Doppelschichten entstehen — falls solche nicht schon von Anfang an bestanden hätten.

Es ist überhaupt zu betonen, dass man sich die „Teilchenladungen" nicht, wie dies so häufig geschieht, als isolierte elektrostatische Ladungen — nach Art derLadung von Nebeltröpfchen in Luft — vorstellen darf, da die Teilchen ja in einem elektrolytisch leitenden Medium eingebettet sind. Was man kurz „Teilchenladungen" nennt, ist die Ladung der Innenbelegung der elektrischen Doppelschicht, welche aber im Ruhezustande durch die entgegengesetzte Ionenschicht in ihrer Wirkung nach aussen hin kompensiert wird; Bewegungsvorgänge kommen nur unter gleichzeitiger Verschiebung der beiden Doppelschicht-Belegungen zustande. Angesichts

[1]) W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 385 (1900); Proc. Roy. Soc. 66, 110 (1900).

[2]) Vgl. M. v. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, S. 182; und d. Artikel „Elektrische Endosmose und Strömungsströme" in Graetz's Handbuch d. Elektr. II 2 (1914) S. 420.

[3]) J. Billiter, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 307 (1903); 48, 513, 542 (1904) 51, 128, 167 (1905).

der weitgehenden quantitativen Übereinstimmung der elektrosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen mit der Helmholtzschen Doppelschicht-Theorie, welche eines der wenigen sichergestellten Resultate auf diesem Gebiete bildet, wird man diese Theorie nicht ohne zwingenden Grund verlassen dürfen.

Hiermit ist auch die Unhaltbarkeit der Theorie E. Hatscheks[1]) nachgewiesen, derzufolge die Stabilität der Kolloide eine Wirkung der elektrostatischen, einfach nach dem Coulombschen Gesetze zu berechnenden Abstossung der Teilchenladungen wäre, somit nach Massgabe fortschreitender Entladung der Teilchen sich vermindern müsste. Besässe jedes Teilchen einer kolloiden Öl-Wasser-Emulsion eine freie Ladung von der Grössenordnung $44 \cdot 10^{-7}$ elektrostatische Einheit — und zwar ohne kompensierende Gegenladung, wie Hatschek offenbar annimmt —, so wären in einem Trinkglas voll einer derartigen, mässig konzentrierten Lösung ($3 \cdot 10^{10}$ Teilchen pro ccm) bereits Ladungen von der Grössenordnung 10^6 Einheiten vorhanden, welche sämtliche Teilchen sofort an die Aussenfläche treiben und überhaupt nach aussen hin ganz kolossale elektrostatische Wirkungen ausüben müssten. Hiervon ist keine Spur zu bemerken, die Lösung verhält sich im normalen Zustande nach aussen elektrisch neutral.

Die Annahme elektrostatischer, über den Teilchenabstand hin wirksamer Fernkräfte ist also gewiss unhaltbar, und wir müssen Kraftwirkungen annehmen, die erst bei unmittelbarer Annäherung der Teilchen merklich werden.

Nach Bredig[2]) handelt es sich um eine Erscheinung, welche den Veränderungen der Oberflächenspannung von Quecksilber infolge Polarisation analog ist; die Ursache der Koagulation wären Kapillarkräfte, welche im isoelektrischen Punkt ein Maximum erreichen. Dann müsste daselbst die Koagulationsgeschwindigkeit allerdings am grössten sein, aber die Stabilität der Lösungen unterhalb des Schwellenwertes der Elektrolytkonzentration wäre unbegreiflich. Auch fand R. Ellis[3]) bei Ölemulsionen keinerlei Zusammenhang mit der Oberflächenspannung; wenn also auch Kapillarkräfte bei diesen Vorgängen gewiss eine bedeutende Rolle spielen dürften, kann doch der Zusammenhang kein unmittelbarer sein.

Einen anderen Gedanken hat Freundlich[4]) geäussert. Demgemäss

---

[1]) E. Hatschek, Kolloid-Zeitschr. 9, 159 (1911).

[2]) G. Bredig, Anorg. Fermente 1901.

[3]) Ridsdale Ellis, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 321 (1911).

[4]) H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, S. 261, 347; Zeitschr. f. physik. Chemie 73, 385 (1910). In etwas anderer Weise hat H. Paine diesen Gedanken

wäre die Koagulation durch zufällige Ladungsasymmetrien und dementsprechende Potentialunterschiede der Teilchen bewirkt, welche beim Zusammenstoss der letzteren ein Durchbrechen der trennenden viskosen Flüssigkeitsschicht begünstigen sollten, ähnlich wie (nach Versuchen von Lord Rayleigh und Kaiser) die Vereinigung von Wasserstrahlen, Tröpfchen, Seifenblasen u. dgl. durch Anlegung relativ geringer Potentialunterschiede beschleunigt wird.

Die Ursache des letzteren Vorganges ist aber offenbar in der Ansammlung sehr bedeutender entgegengesetzter Ladungen an den beiden Belegungen der dünnen trennenden Luftschicht zu suchen, welche erhebliche, das Durchbrechen der letzteren beschleunigende Druckkräfte hervorrufen kann. Analoge anziehende Wirkungen wären also erst zu erwarten, sobald die zufälligen Asymmetrien einen Vorzeichenwechsel der Ladungen bedingen würden, d. i. in der unmittelbaren Nähe des isoelektrischen Punktes, während nach Powis z. B. Ölemulsionen schon dann zu koagulieren beginnen, wenn die Potentialdifferenz der Doppelschicht noch 0·03 Volt beträgt, also in bezug auf den Normalwert 0·046 Volt sich nur um ein Drittel vermindert hat[1]). Unterschiede in der Ladungsgrösse bedingen ja an und für sich durchaus keine Vereinigungstendenz, solange das Vorzeichen dasselbe ist, ebenso wie zwischen ein- und mehrwertigen Kationen nicht das mindeste Bestreben einer Vereinigung besteht.

Ausserdem scheint mir, dass der dissipative Zähigkeitswiderstand der trennenden Luft- oder Flüssigkeitsschicht, welcher in den vorher genannten Erscheinungen zutage tritt, nur bei kinetischen Vorgängen eine Rolle spielen, nicht aber für die Bedingungen eines statischen Gleichgewichtes[2]) massgebend sein kann, wie solches wenigstens bei den reversiblen Kolloiden (z. B. Sven Odéns Schwefellösungen) zweifellos besteht. Stabilität und Koagulationsfähigkeit kann also nichts damit zu tun haben.

Die einfachste Annahme wäre vielleicht, dass sich die Teilchen bei genügender Annäherung infolge der Kapillarkräfte anziehen; dass aber eine Vereinigung unter normalen Umständen nicht eintritt, wäre auf eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht zurückzuführen, welche man sich nach Art eines Gummipolsters versinnbildlichen kann. Bei Elektrolytzusatz tritt infolge der von Freundlich nachgewiesenen

---

aufgenommen: Kolloid-Zeitschr. 11, 119 (1912). Siehe auch H. Freundlich u. N. Ishizaka, Kolloid-Zeitschr. 12, 235 (1913).

[1]) F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 186 (1914).

[2]) Die Zähigkeit wirkt nicht nur der Annäherung zweier Teilchen entgegen, sondern ebenso auch deren Entfernung.

Ionenadsorption eine teilweise oder völlige Entladung der Doppelschicht ein, welche deren Schutzwirkung herabsetzt, so dass dieselbe von einem gewissen Konzentrationsverhältnis an nicht mehr genügt, das Zusammenstossen und Aneinanderhaften der Teilchen zu verhindern.

Bei Gummiguttlösungen haben Costantin und Perrin[1]) in ganz exakter Weise nachgewiesen, dass deren Teilchen (Radius 0·33 μ) unter normalen Umständen mit einer Abstossungssphäre von der Grössenordnung des 1·7 fachen Teilchenradius umgeben sind. Es ist zu erwarten, dass diese sich bei Elektrolytzusatz verkleinern und schliesslich einer Anziehungssphäre Platz machen wird. Wird nämlich die Gummiguttlösung schwach angesäuert (beiläufig 0·01-norm.), so bleiben die Teilchen an der Glaswand haften, sobald sie an dieselbe stossen; wird sie stärker angesäuert, so vereinigen sie sich auch untereinander zu Aggregaten, sobald sie in Berührung geraten. Die „Adagulation“ an der Glaswand, welche von L. Brillouin[2]) zum Nachweis der Diffusion benutzt worden ist, halte ich für einen der Koagulation genau entsprechenden eindimensionalen Vorgang.

Bei alledem kommt natürlich ausser jenen Kraftwirkungen noch ein dritter Faktor in Betracht, welcher einerseits ein Zusammenstossen der Teilchen bewirkt, andererseits aber deren dauernder Vereinigung entgegenwirkt, nämlich die molekulare Agitation, die sich unter anderem als Brownsche Bewegung kundgibt. Doch ist dieser Faktor, wie die statistische Mechanik lehrt, eine konstante (d. h. bei einem bestimmten Kolloid nur von der Temperatur, aber sonst von keinen anderen Umständen abhängige) Grösse, welche somit für die durch Elektrolytzusatz hervorgerufene Koagulationstendenz nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Es ist übrigens durch Svedbergs Messungen[3]) direkt experimentell nachgewiesen worden, dass die Intensität der Brownschen Bewegung durch Elektrolytzusatz nicht beeinflusst wird. Sie ändert sich erst sekundär, entsprechend dem durch die Koagulation hervorgerufenen Grössenwachstum der zur Beobachtung gelangenden Teilchen. Damit ist auch die Unhaltbarkeit jener Theorien erwiesen, welche die Koagulation auf Änderungen der Brownschen Bewegung zurückführen.

---

[1]) J. Perrin, Compt. rend. **158**, 1168 (1914); R. Costantin, Compt. rend. **158**, 1171, 1341 (1914).

[2]) Ann. Chim. Phys. **27**, 412 (1912). Vgl auch M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. **124**, 263 (1915) und den eingangs erwähnten Göttinger Bericht.

[3]) The Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 1912, S. 105.

Dies bezieht sich auch auf N. Pappadàs Überlegungen[1]), denen zufolge die Stösse der diffundierenden Ionen eine Hemmung der Brownschen Bewegung und hierdurch die Koagulation hervorrufen sollten. Dass, wie Pappadà gefunden hat, die Wirksamkeit der einwertigen anorganischen Ionen parallel geht mit ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, ist gewiss eine sehr interessante Tatsache, aber sie beweist nichts für jene, überhaupt etwas unklare Theorie; die Molekularkinetik lehrt ja bekanntlich, dass die kinetische Energie aller Anionen, Kationen und neutralen Moleküle gleich gross ist und die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten beruhen auf einem ganz anderen Umstand: den Grössenunterschieden der Ionen (samt Wasserhüllen) und ihrem verschiedenen Bewegungswiderstand.

Unsere bisherigen Ausführungen dürften genügen, um die Grundannahme[2]) der im folgenden darzulegenden Theorie plausibel zu machen. Handelt es sich nämlich um die bei vollständiger Teilchenentladung eintretende Koagulation, so wollen wir annehmen, dass ein jedes Teilchen von einer gewissen Anziehungssphäre umgeben wird, so dass ein zweites Teilchen seine Brownschen Bewegungen ungestört ausführt, so lange es sich ausserhalb jenes Bereiches befindet, aber sich für immer mit jenem vereinigt, sobald es in seinen Bereich gerät. Es werden also die zweifellos kontinuierlichen Übergänge durch einen diskontinuierlichen Sprung ersetzt; voraussichtlich dürfte dies keine erheblichen Abweichungen nach sich ziehen, während es andererseits die mathematischen Überlegungen sehr vereinfacht, da es dann nicht mehr auf Grösse und Verteilung der Kräfte, sondern nur auf die Grösse des Attraktionsbereiches ankommt.

Das Problem des inneren Mechanismus der Attraktionskräfte, die Fragen, inwieweit sie kapillarer oder elektrischer Natur sind, wie sie mit der Adsorption der Ionen zusammenhängen usw., werden also hierbei gar nicht berührt. Ihre Lösung bleibt weiterer experimenteller Arbeit und einer zukünftigen Theorie der elektrischen Doppelschichten vorbehalten. Es wird also eine in gewissem Sinne provisorische Theorie formuliert, die nur einen ersten Schritt zur endgültigen Lösung bildet, aber darum nicht weniger berechtigt ist. Ganz ähnlich reden wir ja in der Gastheorie von Molekül- und Atomradien und benutzen diese

---

[1]) Vgl. z. B. N. Pappadà, Kolloid-Zeitschr. 9, 265 (1911).

[2]) Wie erwähnt, wurde mir dieselbe zuerst brieflich von R. Zsigmondy vorgeschlagen; ich schloss mich diesem Gedanken bereitwilligst an, da er ganz meinen eigenen Anschauungen entspricht, und eine nur wenig Hypothetisches enthaltende Umschreibung der Tatsachen zu sein scheint.

Begriffe mit Vorteil, obwohl Moleküle und Atome gewiss keine Kugeln sondern komplizierte, aus Elektronen und „Kernen“ aufgebaute Gebilde sind.

III. Mathematische Theorie der raschen Koagulation.

Die Theorie der bei vollständiger Entladung[1]) der Doppelschicht eintretenden, kurz gesagt „raschen“, Koagulation soll im folgenden unter der Annahme näher ausgebaut werden, dass es sich um eine kolloide Lösung handelt, die ursprünglich aus lauter gleich grossen, kugelförmigen Teilchen besteht, deren Anzahl pro Volumeinheit mit ν_0 bezeichnet werde. Infolge des Elektrolytzusatzes, welcher möglichst momentan und gleichförmig in der ganzen Flüssigkeit erfolgen soll, ist im Zeitpunkt $t = 0$ ein jedes Teilchen mit einer Anziehungssphäre vom Radius R versehen worden. Es wird von nun an seine Brownschen Molekularbewegungen nur bis zu dem Zeitpunkt ungestört in normaler Weise ausführen, wo — eben infolge jener Bewegungen — der Mittelpunkt eines anderen Teilchens in seine Anziehungssphäre gelangt. Von diesem Moment an soll das betreffende Paar infolge Zusammenlagerung ein unteilbares Ganze bilden, welches seine Brownschen Bewegungen mit einer der Vergrösserung des Volumens entsprechenden, verminderten Geschwindigkeit fortsetzt. Durch Angliederung eines weiteren Primärteilchens an das Doppelteilchen kann mit der Zeit ein dreifaches, durch Vereinigung zweier doppelter oder eines dreifachen und eines einfachen ein vierfaches Teilchen entstehen, und in dieser Weise würde der Koagulationsprozess fortschreiten, bis sich die ganze zerteilte Substanz in eine zusammenhängende Masse verwandelt hat, wenn nicht vorher durch die Schwerkraft eine Sedimentation der Aggregate herbeigeführt würde.

Die zu lösende mathematische Aufgabe besteht in der Berechnung der Zahlen $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \ldots$ der zur Zeit t existierenden einfachen, doppelten, dreifachen . . . Teilchen, auf Grund der Angabe der Grössen, welche das ganze System charakterisieren, nämlich der ursprünglichen Anzahl ν_0, der Grösse des Wirkungsradius R und der Geschwindigkeitskonstante D der Brownschen Bewegung.

Gewisse Schlüsse lassen sich nun ohne spezielle Berechnung, allein auf Grund der Tatsachen ziehen, dass der Koagulationsverlauf eine Funktion jener drei Grössen sein soll. Aus dem Schema der Dimensionen: $\nu_0 \sim l^{-3}$; $R \sim l$; $D \sim l^2 t^{-1}$ ersieht man nämlich, dass die

[1]) Experimentell ist dieser Grenzfall durch die im Abschnitt IV auseinandergesetzten Merkmale charakterisiert.

Grösse D die einzige ist, welche mit dem Zeitmaßstab zusammenhängt. Da der letztere auf den absoluten Koagulationsverlauf keinen Einfluss haben kann, so muss dieser notwendigerweise eine blosse Funktion des Produktes (Dt) sein. Infolgedessen muss die — bei gegebenem ν_0 und R — zur Erreichung eines gewissen Stadiums der Koagulation erforderliche Zeitdauer umgekehrt proportional der Diffusionskonstante D sein.

Hiermit lässt sich auch der Einfluss der Temperatur abschätzen falls man annimmt, was die experimentellen Resultate betreffs de Grösse R (vgl. den nächsten Abschnitt) nahelegen, dass der Wirkungsradius R von der Temperatur unabhängig ist. Es sollte dann die Koagulationszeit mit Rücksicht auf die Formel[1]):

$$D = \frac{H\Theta}{N} \frac{1}{6\pi\mu a} \tag{1}$$

proportional dem Verhältnis $\frac{\mu}{\Theta}$ variieren. Sie wäre also bei Temperaturänderung ungefähr proportional der Zähigkeit des Mediums, was in Übereinstimmung steht mit einigen von Zsigmondy diesbezüglich ausgeführten vorläufigen Versuchen.

Indem wir nun zur wirklichen Berechnung übergehen, wollen wir zuerst eine vereinfachte Aufgabe betrachten, indem wir uns vorstellen, eines der Teilchen werde festgehalten und nur dieses besitze eine Attraktionssphäre, während die übrigen Teilchen untereinander gar nicht koagulieren.

Wie gross ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, dass bis zur Zeit t ein Teilchen sich an das hervorgehobene angelagert habe?

Diese Frage lässt sich am einfachsten auf Grund der Äquivalenz der Brownschen Molekularbewegung und des Diffusionsmechanismus lösen[2]). Der Vorgang, welchen man Diffusion nennt, ist nämlich im Grunde einfach der resultierende Gesamteffekt der Brownschen Bewegungen der einzelnen Teilchen. Ein jedes bewegt sich, unabhängig von den übrigen, nach Massgabe der Verteilungsformel:

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx, \tag{2}$$

welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein vom Nullpunkt ausgehendes Teilchen in der Zeit t eine Abszisse $x \ldots x + dx$ erreicht,

[1]) Ausnahmsweise möge in dieser Arbeit die absolute Temperatur mit Θ bezeichnet werden, um die Zweideutigkeit mit der Koagulationszeit zu vermeiden.

[2]) Diesbezügliche Einzelheiten in den eingangs erwähnten Göttinger Vorträgen.

und es lässt sich mathematisch leicht nachweisen, dass diese Bewegungen durchschnittlich zu einer Ausgleichung der Konzentrationsunterschiede führen, welche vollständig in Übereinstimmung mit der üblichen Diffusionstheorie erfolgt.

Dabei erweist sich der Koeffizient D, welcher auch in der bekannten Gleichung für das durchschnittliche Verschiebungsquadrat auftritt:

$$\overline{x^2} = 2Dt \tag{3}$$

als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten des Teilchenschwarms; sein Wert ist im Falle kugelförmiger Teilchen durch die Einsteinsche Formel (1) bestimmt, von der wir später noch Gebrauch machen werden.

Die Voraussetzung, dass die Kugelfläche vom Radius R ein jedes ankommende Teilchen festhalte, können wir offenbar durch die Annahme ersetzen, dass sie vollkommen „adsorbierend“ wirke, d. h. dass an der Kugelfläche R fortwährend die Konzentration Null aufrecht erhalten werde. Es entsteht infolgedessen ein Konzentrationsgefälle in der Umgebung der Kugel, und die im Zeitraum $t \ldots t + dt$ durch die Oberfläche der letzteren hindurchdiffundierende Substanz entspricht genau der durchschnittlichen Anzahl der Teilchen, welche infolge ihrer Brownschen Bewegungen in jenem Zeitraum an die Kugel stossen und adsorbiert werden.

Allerdings gilt die Äquivalenz dieser zwei Grössen nur, solange diese „durchschnittliche Anzahl“ sehr klein ist im Verhältnis zur Einheit, da sonst die Möglichkeit einer gleichzeitigen Adsorption mehrerer Teilchen in Betracht käme, welche infolge der gegenseitigen Behinderung derselben anders verlaufen müsste. Sicher ist die Äquivalenz gültig, falls die Anzahl ν_0 genügend klein ist; daher nehmen wir vorderhand an, es handle sich um die Wahrscheinlichkeit der Adsorption eines einzigen, irgendwo innerhalb des äusserst grossen Volumens V vorhandenen Teilchens.

Nun ist vor allem die Aufgabe zu lösen, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche ursprünglich den unendlichen Raum gleichmässig erfüllt (Anfangskonzentration c), vom Moment $t = 0$ angefangen aber gegen die Kugelfläche $r = R$ diffundiert, woselbst von jenem Zeitpunkt an die Konzentration $u = 0$ aufrecht erhalten wird.

Die Diffusionsgleichung nimmt infolge der Kugelsymmetrie die Gestalt an:

$$\frac{\partial (ru)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (ru)}{\partial r^2} \tag{4}$$

und diese Gleichung wird durch die Funktion:

$$u = c\left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz\right] \tag{5}$$

erfüllt, welche gleichzeitig auch unseren Anfangs- und Grenzbedingungen

1. $u = c$ für $t = 0$, $r > R$,
2. $u = 0$ für $r = R$, $t > 0$

Genüge leistet.

Daraus ergibt sich die im Zeitraum $t \ldots t + dt$ an die Kugel R andiffundierende Menge[1]):

$$J dt = 4\pi D R^2 \frac{\partial u}{\partial r}\bigg|_R dt = 4\pi D R c\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt \tag{6}$$

und die gesamte bis zur Zeit t eingeströmte Menge:

$$M = \int\limits_0^t J dt = 4\pi D R c\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]. \tag{7}$$

Im Sinne des vorher Gesagten beträgt also die Wahrscheinlichkeit, dass ein gewisses, im Raume V irgendwo vorhandenes Teilchen sich bis zum Zeitpunkt t an die Kugel angelagert habe $\left(\text{für } c = \frac{1}{V}\right)$:

$$W_t = \frac{4\pi D R}{V}\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]. \tag{8}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es in den Bereich R **nicht** eingetreten sei, ist natürlich: $U = 1 - W$, und wenn im ganzen n-Teilchen im Raume V vorhanden waren, welche sich unabhängig voneinander bewegten, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass bis zum Zeitpunkt t kein einziges von ihnen in den Bereich R gelangt sei, offenbar gleich: $(1 - W)^n$, was sich für kleine W und grosse n ersetzen lässt durch: e^{-nW}. Da nun $\frac{n}{V}$ gleich der Teilchenzahl pro Volumeinheit ν_0 ist, erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass in jener Zeit keine Anlagerung eingetreten sei:

$$U_t = e^{-4\pi D R \nu_0\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]}. \tag{9}$$

Behufs Vereinfachung der Rechnungen wollen wir in diesen Ausdrücken von nun an das zweite Glied der Klammer weglassen, indem

[1]) Diese Formel ermöglicht eine Behandlung mancher anderer analoger Fälle; sie gilt beispielsweise für die Wasserdampfmenge, welche sich an einem unter den Sättigungspunkt abgekühlten Wassertröpfchen niederschlägt.

wir annehmen, dass wir den Koagulationsverlauf in solchen Zeitpunkten studieren, wo die Bedingung $t \gg \frac{R^2}{D}$ erfüllt ist. In den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondys betrug die Länge des hierdurch ausgeschlossenen Anfangsstadiums ca. 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden, was die praktische Bedeutungslosigkeit[1]) jenes Zusatzgliedes illustriert. Dadurch werden alle Überlegungen erheblich vereinfacht, indem nach (6) zu schliessen ist, dass die Wahrscheinlichkeit w einer Anlagerung (pro Zeiteinheit) an die Kugel R konstant ist und gegeben wird durch das Produkt aus $4\pi DR$ und der in ihrer weiteren Umgebung (eigentlich für $r = \infty$) herrschenden Teilchenzahl ν_0 pro Volumeinheit:

$$w = 4\pi DR\nu_0. \tag{10}$$

Würden wir nun anstatt eines einzigen hervorgehobenen Teilchens eine Anzahl ν_0 derartiger, als Kondensationskerne wirksamer Teilchen ins Auge fassen (welche sich aber gegenseitig nicht beeinflussen dürften, also in relativ grossen Entfernungen voneinander sein müssten), so wäre zu schliessen, dass zur Zeit t die Anzahl der darunter noch frei gebliebenen einfachen Primärteilchen ν_1 beträgt:

$$\nu_1 = \nu_0 e^{-4\pi DR\nu_0 t} \tag{11}$$

und die Anzahl der im Zeitraum dt stattfindenden Anlagerungen wäre:

$$-d\nu_1 = 4\pi DR\nu_0\nu_1 dt,$$

d. h. die prozentuale Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen[2]) wäre gegeben durch:

---

[1]) Die Vernachlässigung des Zusatzgliedes ist offenbar auch für Fälle gestattet, wo die Zahl ν_0 zeitlich variabel ist, falls nur die Änderung von ν_0 genügend langsam erfolgt, d. h. falls sie gering ist innerhalb der Zeitdauer $\frac{R^2}{D}$. Im folgenden wird davon stillschweigend Gebrauch gemacht; es erfordert dies, dass die reziproke Koagulationszeit $\frac{1}{T} = 4\pi DR\nu_0$ sehr klein sei im Vergleich zu $\frac{D}{R^2}$, was darauf hinauskommt, dass $4\pi R^3\nu_0 \ll 1$ sei, eine Bedingung, die höchstens für äusserst konzentrierte Lösungen ungültig sein dürfte.

[2]) Hiermit ist die vorher berührte Schwierigkeit beseitigt, welche die Möglichkeit mehrfacher Anlagerungen betraf. Es wäre tatsächlich — in Übereinstimmung mit dem Früheren — nicht genau richtig, die Wahrscheinlichkeit w für eine Anlagerung an ein Teilchen schlechtweg allgemein gleich $4\pi DR\nu_0$ [Gleichung (10)] zu setzen, da die Äquivalenz des Anlagerungsprozesses und des Diffusionsprozesses im Falle mehrfacher Anlagerungen gestört ist. Es besteht aber vollständige Äquivalenz für jene Kondensationskerne ν_1, welche bis zum gegebenen Momente noch keine Anlagerung erfahren haben, und das gibt gerade jene Wahrscheinlichkeit, die uns interessiert, wenn es sich um die Verminderung der Zahl der Primärteilchen

$$-\frac{d\nu_1}{\nu_1} = 4\pi D R \nu_0 dt. \tag{12}$$

Letzteres ist also die Anzahl der an ein Primärteilchen durchschnittlich im Zeitraum dt anstossenden Teilchen, falls man voraussetzt, dass jenes Primärteilchen festgehalten wird, und dass in seiner weiteren Umgebung die anfänglich gegebene Teilchenzahl ν_1 aufrecht erhalten wird.

Man könnte nun versuchen, daraus in einfacher Weise die wirkliche Veränderungsgeschwindigkeit der Zahl der Primärteilchen zu bestimmen, indem man die allmähliche Abnahme derselben in dem Ausdrucke auf der rechten Seite der Gleichung (12) berücksichtigt, d. h. indem man ν_0 durch ν_1 ersetzt. Auf diese Weise würde die charakteristische Reaktionsgleichung zweiter Ordnung resultieren:

$$\frac{1}{\nu_1^2}\frac{d\nu_1}{dt} = -4\pi D R, \tag{13}$$

welche das Infegral ergäbe:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 4\pi D R \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}}. \tag{14}$$

Der zeitliche Verlauf würde also in sehr einfacher Weise von einem einzigen Koeffizienten:

$$T = \frac{1}{4\pi D R \nu_0} \tag{15}$$

abhängen, welchen wir fortan kurz als „Koagulationszeit" bezeichnen werden.

An dieser Rechnung sind aber noch zwei wesentliche Verbesserungen anzubringen, und zwar mit Rücksicht auf:

1. die Eigenbewegung des hervorgehobenen Teilchens,
2. den koagulierenden Einfluss der mehrfachen Teilchen.

Da das augenblicklich in Betracht gezogene Teilchen nicht unbeweglich ist, sondern seine Brownschen Bewegungen in ganz analoger Weise ausführt wie die übrigen Teilchen, muss man bei Verlegung des Koordinatenanfangspunktes in seinen Mittelpunkt die übrigen Teilchen die wirklichen Relativbewegungen ausführen lassen.

Nun kann man leicht nachweisen, dass die relative Bewegung zweier Teilchen, welche unabhängig voneinander Brownsche Molekularbewegungen nach Massgabe der Diffusionskonstanten D_1, D_2 ausführen,

---

handelt. Mit anderen Worten: die Formel (10) ist genau richtig, wenn man sie auf das Stattfinden einer erstmaligen Anlagerung an das hervorgehobene Teilchen bezieht.

wiederum eine **Brownsche** Molekularbewegung ist, und zwar eine solche, die durch eine Diffusionskonstante $D_1 + D_2$ charakterisiert ist. Denn die Wahrscheinlichkeit, dass die nach Ablauf der Zeit t erreichte Verschiebung aus der Ruhelage $\xi \ldots \xi + d\xi$ betrage, resultiert als Produkt der voneinander unabhängigen Wahrscheinlichkeiten, dass ein Teilchen sich um x, das andere um $\xi + x$ verschoben habe, welche sich laut Gleichung (2) darstellen, als:

$$W(\xi)\,d\xi = \int_{x=-\infty}^{+\infty} W(x)\,dx\,W(\xi + x)\,d\xi = \frac{d\xi}{2\pi t\sqrt{D_1 D_2}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4D_2 t} - \frac{(\xi + x)^2}{4D_1 t}}\,dx = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{4(D_1 + D_2)t}}}{2\sqrt{\pi(D_1 + D_2)}}\,d\xi.$$

Für die Relativbewegung gilt also dieselbe Formel (2), wie für die absolute Bewegung, aber mit einem Koeffizienten $D_1 + D_2$ anstatt D. Handelt es sich, wie im vorliegenden Falle, um gleichartige Teilchen, so ist $D_1 = D_2$ und die Berücksichtigung der beiderseitigen Bewegungen muss also den Koeffizienten D auf das Doppelte erhöhen. Mithin wäre die Abnahme der Zahl der einfachen Primärteilchen durch die Formel gegeben:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 8\pi D R \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{2t}{T}}. \tag{16}$$

Nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Kinetik konnte man wohl eine Gleichung dieser Gestalt von vornherein erwarten, falls man, wie wir es bisher taten, nur die Vereinigung der Primärteilchen untereinander in Betracht zieht, da ein solcher Prozess ganz einer bimolekularen Reaktion entspricht. Nun bleibt aber zu berücksichtigen, dass eine Abnahme der Primärteilchen auch durch Zusammentreffen mit zwei-, drei- und mehrfachen Teilchen erfolgt, und zwar werden die betreffenden Glieder analog Gleichung (10) durch Glieder von der Form $4\pi D_{1n} R_{1n} \nu_n$ gegeben sein, wobei D_{1n} eine Abkürzung ist für $D_{1n} = D_1 + D_n$ und R_{1n} den Radius der Wirkungssphäre bedeutet, welche dem Anziehungsgebiet zwischen einem einfachen und einem n-fachen Teilchen entspricht. Im ganzen resultiert also für die Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen die Gleichung:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_1}{dt} = -D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - \cdots. \tag{17$_1$}$$

Andererseits gelten analoge Verhältnisse auch für das allmähliche Verschwinden der Doppelteilchen; aber bei diesen ist überdies auch die positive Bildungsgeschwindigkeit in Rechnung zu stellen, indem aus je zwei verschwindenden Einzelteilchen ein doppeltes entsteht:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_2}{dt} = \frac{1}{2} D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{22} R_{22} \nu_2^2 - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 . \quad (17)_2$$

Dreifache Teilchen bilden sich bei jedem Zusammentreffen eines einfachen mit einem doppelten:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_3}{dt} = D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 - \cdots . \quad (17)_3$$

Vierfache Teilchen entstehen sowohl durch Vereinigung zweier doppelter, wie eines einfachen und eines dreifachen:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_4}{dt} = \frac{1}{2} D_{22} R_{22} \nu_2^2 + D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - D_{14} R_{14} \nu_1 \nu_4 - \cdots \text{ usw.} \quad (17)_4$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird nun dadurch unmöglich gemacht, dass die D_{ik} und R_{ik} für mehrfache Teilchen nicht exakt berechenbar sind, da dieselben ja keine Kugelgestalt besitzen. Man muss sich daher mit einer gewissen Annäherung begnügen, indem man für die betreffenden Ausdrücke — mit Ausnahme des $D_{11} R_{11}$ — plausible vereinfachende Annahmen einführt. Beschränkt man sich auf das Anfangsstadium der Koagulation, wie dies bei den Messungen Zsigmondys der Fall war, so hat übrigens eine dadurch bedingte Ungenauigkeit wenig zu bedeuten, da anfangs der Einfluss der mehrfachen Teilchen überhaupt wenig ausmacht.

Wir wollen also auch mehrfache Teilchen näherungsweise als Kugeln betrachten und wollen annehmen, dass der Wirkungsradius derselben dem Kugelradius proportional ist; letztere Annahme wird durch die später darzulegenden experimentellen Resultate nahegelegt, denen zufolge R_{11} sich von der Grössenordnung des Kugeldurchmessers ergab. Treffen nun zwei Kugeln von verschiedenen Radien zusammen, so ist die natürlichste Annahme — analog wie bei der Betrachtung der molekularen Zusammenstösse in der Gastheorie —:

$$R_{ik} = {}^1/_2 (R_i + R_k) .$$

Ist R gleich dem Kugeldurchmesser, so heisst das, dass die Teilchen sich bei Berührung anziehen.

Da nun laut (1) die Diffusionskonstanten den Teilchenradien umgekehrt proportional sind, gilt:

$$D_{ik} R_{ik} = \frac{1}{2}(D_i + D_k)(R_i + R_k) = \frac{DR}{2}\frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k} . \quad (18)$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also derselbe Wert:

$$D_{ik} R_{ik} = 2DR,$$

welcher von vornherein für $D_{11} R_{11}$ angenommen war, und man überzeugt sich, dass die Grössenordnung des betreffenden Ausdrucks auch bei einigermassen verschiedenem Radienverhältnis die gleiche bleibt. Somit wollen wir zur Vereinfachung der Rechnung sämtliche Koeffizienten[1]):

$$4\pi D_{ik} R_{ik} = 8\pi DR = 2\alpha \tag{19}$$

setzen und erhalten derart das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_1}{dt} &= -\nu_1^2 - \nu_1\nu_2 - \nu_1\nu_3 - \nu_1\nu_4 - \cdots,\\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_1\nu_2 - \nu_2^2 - \nu_2\nu_3 - \cdots,\\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_3}{dt} &= \nu_1\nu_2 - \nu_1\nu_3 - \nu_2\nu_3 - \nu_3^2 - \cdots,\\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_4}{dt} &= \frac{\nu_2^2}{2} + \nu_1\nu_3 - \nu_1\nu_4 - \nu_2\nu_4 - \cdots.
\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Dieses lässt sich trotz seiner komplizierten Gestalt ganz überraschend leicht integrieren. Wenn nämlich zur Abkürzung für die augenblickliche Gesamtzahl aller Teilchen die Bezeichnung:

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \cdots = \Sigma\nu \tag{21}$$

eingeführt wird, so nimmt jenes System die Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_1}{dt} &= -\nu_1\Sigma\nu,\\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2\Sigma\nu,\\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_3}{dt} &= \nu_1\nu_2 - \nu_3\Sigma\nu,\\
&\cdots\cdots\cdots\\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_k}{dt} &= \frac{1}{2}[\nu_1\nu_{k-1} + \nu_2\nu_{k-2} + \nu_3\nu_{k-3} + \cdots \nu_{k-1}\nu_1] - \nu_k\Sigma\nu
\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

und durch Summierung sämtlicher Gleichungen erhält man die Differentialgleichung für $\Sigma\nu$:

[1]) Streng genommen wäre allerdings die gegenseitige Anlagerungsgeschwindigkeit ungleicher Teilchen grösser als jene gleich grosser Teilchen, was vielleicht in Betracht kommen könnte, falls man es von vornherein mit einem Gemisch von Teilchen sehr bedeutender Grössenunterschiede zu tun hat. Betreffs der Modifikationen in Fällen, wo die Beziehung (19) nicht gültig ist, vgl. auch Anm. S. 153.

Andererseits gelten analoge Verhältnisse auch für das allmähliche Verschwinden der Doppelteilchen; aber bei diesen ist überdies auch die positive Bildungsgeschwindigkeit in Rechnung zu stellen, indem aus je zwei verschwindenden Einzelteilchen ein doppeltes entsteht:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dv_2}{dt} = \frac{1}{2} D_{11} R_{11} v_1^2 - D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{22} R_{22} v_2^2 - D_{23} R_{23} v_2 v_3 \,. \quad (17)_2$$

Dreifache Teilchen bilden sich bei jedem Zusammentreffen eines einfachen mit einem doppelten:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dv_3}{dt} = D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{13} R_{13} v_1 v_3 - D_{23} R_{23} v_2 v_3 - \cdots. \quad (17)_3$$

Vierfache Teilchen entstehen sowohl durch Vereinigung zweier doppelter, wie eines einfachen und eines dreifachen:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dv_4}{dt} = \frac{1}{2} D_{22} R_{22} v_2^2 + D_{13} R_{13} v_1 v_3 - D_{14} R_{14} v_1 v_4 - \cdots \text{ usw.} \quad (17)_4$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird nun dadurch unmöglich gemacht. dass die D_{ik} und R_{ik} für mehrfache Teilchen nicht exakt berechenbar sind, da dieselben ja keine Kugelgestalt besitzen. Man muss sich daher mit einer gewissen Annäherung begnügen, indem man für die betreffenden Ausdrücke — mit Ausnahme des $D_{11} R_{11}$ — plausible vereinfachende Annahmen einführt. Beschränkt man sich auf das Anfangsstadium der Koagulation, wie dies bei den Messungen Zsigmondys der Fall war, so hat übrigens eine dadurch bedingte Ungenauigkeit wenig zu bedeuten, da anfangs der Einfluss der mehrfachen Teilchen überhaupt wenig ausmacht.

Wir wollen also auch mehrfache Teilchen näherungsweise als Kugeln betrachten und wollen annehmen, dass der Wirkungsradius derselben dem Kugelradius proportional ist; letztere Annahme wird durch die später darzulegenden experimentellen Resultate nahegelegt, denen zufolge R_{11} sich von der Grössenordnung des Kugeldurchmessers ergab. Treffen nun zwei Kugeln von verschiedenen Radien zusammen, so ist die natürlichste Annahme — analog wie bei der Betrachtung der molekularen Zusammenstösse in der Gastheorie —:

$$R_{ik} = {}^1\!/_2 (R_i + R_k).$$

Ist R gleich dem Kugeldurchmesser, so heisst das, dass die Teilchen sich bei Berührung anziehen.

Da nun laut (1) die Diffusionskonstanten den Teilchenradien umgekehrt proportional sind, gilt:

$$D_{ik} R_{ik} = \frac{1}{2}(D_i + D_k)(R_i + R_k) = \frac{DR}{2}\frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k}. \quad (18)$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also derselbe Wert:

$$D_{ik} R_{ik} = 2DR,$$

welcher von vornherein für $D_{11} R_{11}$ angenommen war, und man überzeugt sich, dass die Grössenordnung des betreffenden Ausdrucks auch bei einigermassen verschiedenem Radienverhältnis die gleiche bleibt. Somit wollen wir zur Vereinfachung der Rechnung sämtliche Koeffizienten[1]):

$$4\pi D_{ik} R_{ik} = 8\pi DR = 2\alpha \tag{19}$$

setzen und erhalten derart das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_1}{dt} &= -\nu_1^2 - \nu_1\nu_2 - \nu_1\nu_3 - \nu_1\nu_4 - \cdots, \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_1\nu_2 - \nu_2^2 - \nu_2\nu_3 - \cdots, \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_3}{dt} &= \nu_1\nu_2 - \nu_1\nu_3 - \nu_2\nu_3 - \nu_3^2 - \cdots, \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_4}{dt} &= \frac{\nu_2^2}{2} + \nu_1\nu_3 - \nu_1\nu_4 - \nu_2\nu_4 - \cdots.
\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Dieses lässt sich trotz seiner komplizierten Gestalt ganz überraschend leicht integrieren. Wenn nämlich zur Abkürzung für die augenblickliche Gesamtzahl aller Teilchen die Bezeichnung:

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \cdots = \Sigma\nu \tag{21}$$

eingeführt wird, so nimmt jenes System die Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_1}{dt} &= -\nu_1 \Sigma\nu, \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2 \Sigma\nu, \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_3}{dt} &= \nu_1\nu_2 - \nu_3 \Sigma\nu, \\
&\cdots\cdots\cdots \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_k}{dt} &= \frac{1}{2}[\nu_1\nu_{k-1} + \nu_2\nu_{k-2} + \nu_3\nu_{k-3} + \cdots \nu_{k-1}\nu_1] - \nu_k \Sigma\nu
\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

und durch Summierung sämtlicher Gleichungen erhält man die Differentialgleichung für $\Sigma\nu$:

[1]) Streng genommen wäre allerdings die gegenseitige Anlagerungsgeschwindigkeit ungleicher Teilchen grösser als jene gleich grosser Teilchen, was vielleicht in Betracht kommen könnte, falls man es von vornherein mit einem Gemisch von Teilchen sehr bedeutender Grössenunterschiede zu tun hat. Betreffs der Modifikationen in Fällen, wo die Beziehung (19) nicht gültig ist, vgl. auch Anm. S. 153.

$$\frac{1}{\alpha}\frac{d\Sigma\nu}{dt} = -(\Sigma\nu)^2,$$

aus welcher nunmehr folgt:

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1+\alpha\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+4\pi DR\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+\frac{t}{T}}. \tag{23}$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes können nun die übrigen Gleichungen sukzessive integriert werden:

$$\left.\begin{aligned}
\nu_1 &= \frac{\nu_0}{[1+\alpha\nu_0 t]^2} = \frac{\nu_0}{[1+4\pi DR\nu_0 t]^2} = \frac{\nu_0}{\left[1+\frac{t}{T}\right]^2},\\
\nu_2 &= \nu_0\frac{\alpha\nu_0 t}{[1+\alpha\nu_0 t]^3},\\
\nu_3 &= \nu_0\frac{[\alpha\nu_0 t]^2}{[1+\alpha\nu_0 t]^4},\\
\nu_k &= \nu_0\frac{[\alpha\nu_0 t]^{k-1}}{[1+\alpha\nu_0 t]^{k+1}}.
\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Es lässt sich leicht a posteriori nachweisen, dass die allgemeine Gleichung (22) durch letzteren Ausdruck erfüllt wird, sowie dass tatsächlich die Summierung der Teilchenzahlen den Ausdruck (23) ergibt.

Unserer vervollständigten Rechnung zufolge muss also nicht die Zahl der Primärteilchen, sondern die Gesamtzahl aller Teilchen $\Sigma\nu$ nach Massgabe der einfachen Reaktionsgleichung zweiter Ordnung (23) abnehmen. Die Zahl der Primärteilchen nimmt somit wesentlich rascher ab, so dass sie nach Ablauf der Koagulationszeit $T = \frac{1}{\alpha\nu_0}$ nur noch ein Viertel der Anfangszahl ν_0 beträgt. Die Zahl der Doppelteilchen wächst dagegen von Null an, und zwar anfänglich am raschesten, und erreicht zur Zeit $^1/_2 T$ den Maximalwert $\nu_2 = {^4/_{27}}\nu_0$, worauf sie wieder in beschleunigtem Masse abnimmt und sich endlich asymptotisch der Null nähert. Die dreifachen, ... k-fachen Teilchen haben anfangs verschwindend kleine Bildungsgeschwindigkeit, ihre Anzahlen erreichen sukzessive immer geringere Maximalwerte:

$$\nu_k = 4\nu_0\frac{(k-1)^{k-1}}{(k+1)^{k+1}}$$

in immer weiter entlegenen Zeitpunkten:

$$t = \frac{k-1}{2}T.$$

Die graphische Darstellung (Fig. 1) der relativen Teilchenzahlen $\frac{\Sigma\nu}{\nu_0}, \frac{\nu_1}{\nu_0}, \frac{\nu_2}{\nu_0}, \frac{\nu_3}{\nu_0}$, in Abhängigkeit von der Zeit $\frac{t}{T}$, gibt ein recht übersichtliches Bild des ganzen theoretisch vorauszusehenden Koagulationsvorganges.

Wird also die Zeit im Maßstab der Koagulationszeit T als Einheit aufgetragen, so sind die in Relativwerten der Teilchenzahlen ausge-

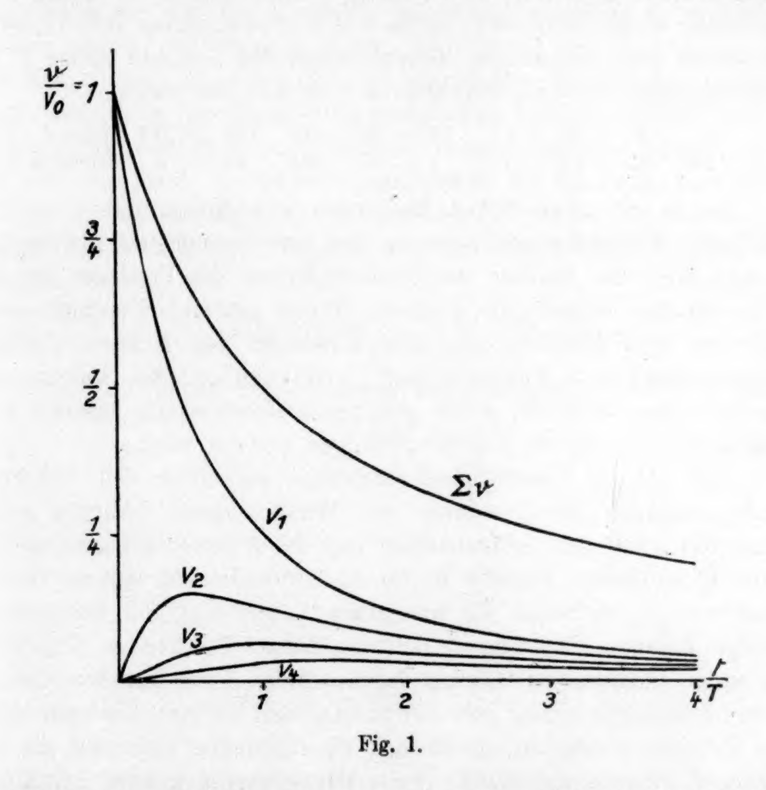


Fig. 1.

drückten Koagulationskurven von der Art und Grösse der Teilchen, von der Konzentration der Lösung, der Art des Mediums, der Temperatur usw. unabhängig, vorausgesetzt natürlich, dass es sich um kugelförmige Teilchen handelt. In praktischer Hinsicht ist hierbei der Umstand bemerkenswert, dass sich die Koagulationszeit T einer gegebenen Lösung durch Verdünnen derselben beliebig verlängern lässt, trotzdem es sich um „rasche“ Koagulation handelt, da T mit ν_0 direkt proportional sein muss, ferner, dass T auch in hohem Masse von der Art der Teilchen und des Mediums abhängig ist.

IV. Vergleich mit Zsigmondys Messungen.

Den Anlass zum Ausbau der vorstehenden Theorie hatten, wie erwähnt, gewisse Messungen Zsigmondys gebildet, bei welchen das Fortschreiten der Koagulation in sehr homogenen kolloiden Goldlösungen unter Einwirkung starken Elektrolytzusatzes quantitativ verfolgt wurde. Die Bedeutung des letzteren Umstandes wird durch einige, mir von Zsigmondy mitgeteilte Beobachtungen erläutert, denen zufolge zur Erzielung eines bestimmten, durch den Farbenumschlag Rot-Violettrot äusserlich gekennzeichneten Koagulationsgrades folgende Zeiten T bei verschiedenen $NaCl$ Konzentrationen c erforderlich waren:

c	5	10	20	50	100	150	200	300	500[1]	Millimol i. Liter
T	>150	12	7·2	7	7	6	6·5	7·5	7	Sekunden

Da zu den eigentlichen Messungen eine Konzentration von 100 Millimol verwendet wurde, beziehen sich jene Versuche auf die „rasche" Koagulation, bei welcher die Geschwindigkeit des Prozesses von der Konzentration unabhängig erscheint. Durch letzteren Umstand unterscheiden sich dieselben also sehr wesentlich von früheren analogen Untersuchungen J. Reissigs und A. Galeckis[2]), bei welchen der mehrere Tage dauernde, durch geringen Elektrolytzusatz bewirkte Koagulationsprozess mittels Teilchenzählungen verfolgt wurde.

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal gegenüber den bisherigen Untersuchungen ist die durch die Herstellungsart bedingte grosse Gleichförmigkeit der Kolloidteilchen und die Abwesenheit amikroskopischer Ultrateilchen; dasselbe ist für die Anwendbarkeit unserer Theorie sehr wichtig, da sonst die scheinbare Vermehrung der Teilchenzahl infolge Zusammenlagerung unsichtbar kleiner Teilchen zu sichtbaren im ersten Stadium ins Gewicht fallen würde. Auch aus dem Grunde war die Gleichförmigkeit sehr erwünscht, weil sie eine Unterscheidung der Teilchen ermöglicht, indem sich die Zählungen nicht auf die Gesamtzahl, sondern auf die Kategorie der einfachen grünen Primärteilchen bezogen, welche sich in homogenen Lösungen von den weit heller und in anderer Farbe leuchtenden Doppelteilchen und mehrfachen Teilchen leicht unterscheiden lassen.

Angesichts der Raschheit, mit welcher unter solchen Umständen die Koagulation erfolgte, war ein besonderer Kunstgriff nötig, um die

---

[1]) Die Abweichungen von 7 Sek. bei 50 bis 500 Millimol liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Bei sehr hohem Elektrolytgehalt wurde infolge Zähigkeitserhöhung eine Verlangsamung der Koagulation beobachtet.

[2]) Loc. cit. S. 131.

Zählungen zu ermöglichen, und zwar bestand er darin, dass der Koagulationsprozess nach einem gewissen Zeitraum durch Vermischung mit einem kräftig wirkenden Schutzkolloid unterbrochen wurde, worauf die Auszählung der Teilchen unter dem Ultramikroskop vorgenommen werden konnte.

Zsigmondy sieht die bisher ausgeführten Messungen nur als vorläufige an. Da sie aber bis jetzt das einzige uns auf diesem Gebiete zur Verfügung stehende Material bilden, welches sich seiner Natur nach zu einem direkten Vergleich mit einer rationellen Koagulationstheorie eignet und welches einen Anhaltspunkt geben kann, ob sich die Koagulation durch den von uns vermuteten Mechanismus erklären lässt, mögen die betreffenden Versuchsreihen hier ausführlich wiedergegeben und vom Standpunkt unserer Theorie diskutiert werden. Hierbei sind die Zeiten in Sekunden angegeben, die Zahlen ν_1 in willkürlichem Masse; mit Hilfe des Wertes für $t = 0$ wurden ausser denselben die nach Formel $(24)_1$ zu berechnenden Werte der reziproken Koagulationszeit:

$$\frac{1}{T} = 4\pi D R \nu_0 = \frac{1}{t}\left[\sqrt{\frac{\nu_{10}}{\nu_1}} - 1\right] \tag{25}$$

ermittelt und in der dritten Reihe zusammengestellt; in der vierten

Versuch D.

$\nu_0 = 0{\cdot}80 \,.\, 10^{10}$; $r = 13{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$ cm.

t	ν_1	$\frac{1}{T}$	ν_1 ber.
0	1·93	—	1·93
2	1·42	(0·083)	1·71
10	1·17	0·0286	1·14
20	0·75	0·0302	0·76
30	0·52	0·0309	0·53

Mittel: $\frac{1}{T} = 0{\cdot}0299$; $\frac{R}{r} = 1{\cdot}40$.

Versuch E.

$\nu_0 = 0{\cdot}552 \,.\, 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$ cm.

t	ν_1	$\frac{1}{T}$	ν_1 ber.
0	1·97	—	1·97
2	1·35	(0·105)	1·65
5	1·19	(0·058)	1·31
10	0·89	0·0490	0·93
20	0·52	0·0475	0·54
40	0·29	0·0403	0·25

Mittel: $\frac{1}{T} = 0{\cdot}0456$; $\frac{R}{r} = 3{\cdot}12$.

Versuch F.

$\nu_0 = 0{\cdot}27 \,.\, 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$ cm.

t	ν_1	$\frac{1}{T}$	ν_1 ber.
0	1·97	—	1·97
3	1·56	(0·040)	1·76
20	1·02	0·0195	1·04
40	0·66	0·0183	0·64
40	0·76 (?)	(0·0153)	0·64
60	0·44	0·0187	0·44
80	0·49 (?)	(0·0126)	0·31

Mittel: $\frac{1}{T} = 0{\cdot}0188$; $\frac{R}{r} = 2{\cdot}63$.

Reihe finden sich die sodann nach $(24)_1$ mit Hilfe des Mittelwertes von $\frac{1}{T}$ zurückberechneten ν_1-Werte.

Den Umstand, dass die Werte für 2, 3, 5 Sekunden so bedeutend aus der Reihe herausfallen, könnte man dadurch zu erklären versucht sein, dass wir in unserer Theorie eine gewisse Näherung eingeführt haben (S. 141), welche insbesondere das erste Anfangsstadium beeinflusst. Doch erscheint eine solche Erklärung unstatthaft, da eine Kontrolle mit Hilfe der a. a. O. angeführten Bedingung lehrt, dass der Fehler hier ganz unmerklich sein muss. Der wahre Grund der Abweichung dürfte wohl darin liegen, dass die Vermischung der Flüssigkeit mit dem Schutzkolloid und das Inwirkungtreten desselben doch eine gewisse Zeit erfordert, welche bei so kurz dauernden Versuchen schon merklich in Betracht kommt, so dass der tatsächliche Zustand der Lösung einem späteren Moment entsprach als die angegebenen Zeitpunkte.

Aus diesem Grunde wurden jene Werte bei der Mittelbildung des Koeffizienten $\frac{1}{T}$ unberücksichtigt gelassen, ebenso wie die zwei stark herausfallenden Werte der letzten Versuchsreihe, deren einer auch von Zsigmondy als fraglich bezeichnet wurde. Mit diesen Ausnahmen stimmen sonst, wie man sieht, die rückwärts berechneten Verhältniszahlen ν_1 in recht befriedigender Weise mit den experimentell ermittelten Werten überein.

Nun ist noch eine andere Prüfung unserer Theorie möglich, da man aus den T-Werten auf Grund der experimentell gegebenen ν_0-Werte auch quantitative Schlüsse über die Grösse der von uns angenommenen Wirkungssphären R ziehen kann. Aus (1) und (15) erhält

man nämlich für das Verhältnis des Wirkungsradius R zum Teilchenradius r:

$$\frac{R}{r} = \frac{N}{H\Theta} \frac{3\mu}{2\nu_0} \frac{1}{T}. \tag{26}$$

Die hiernach berechneten Werte $\frac{R}{r}$ schwanken in jenen Versuchsreihen von 1·40 bis 3·12. Würde $\frac{R}{r} = 2$ sein, so würde dies bedeuten, dass die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung anziehen. Es zeigt sich also, dass jene Goldkörnchen bei vollständiger elektrischer Entladung in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen, relativ kleine Wirkungssphären besitzen. Kleinere Werte als 2 würde allerdings unsere bisherige Theorie überhaupt nicht zulassen, da die Mittelpunkte der Teilchen sich nicht auf geringere Distanz nähern können als der Teilchendurchmesser beträgt. Doch werden wir weiterhin sehen, dass scheinbar auch kleinere Werte jenes Verhältnisses zum Vorschein kommen können, falls nämlich die Voraussetzung nicht richtig ist, dass bei jedem Zusammentreffen sofortige Vereinigung der Teilchen eintritt.

Ob dies die Erklärung des im Versuch D berechneten R-Wertes ist, oder ob da zufällige experimentelle Fehlerquellen mitgespielt haben, wage ich nicht zu entscheiden. Es wird erst ein ausführlicheres Versuchsmaterial das Gesetz erkennen lassen, welches den Zusammenhang zwischen der Grösse der Wirkungssphäre, dem Teilchenradius, der Elektrolytkonzentration usw. ausdrückt. Jedenfalls können Zsigmondys Versuche als ein direktes Zeugnis dafür angesehen werden, dass die hier entwickelte Diffusionstheorie der Koagulation in ihren wesentlichen Zügen der Wirklichkeit entspricht.

V. Theorie der langsamen Koagulation.

Obwohl unsere Theorie ursprünglich nur auf den von Zsigmondy experimentell untersuchten Grenzfall der „raschen" Koagulation zugeschnitten ist, kann sie doch leicht so erweitert werden, dass sie auch Erscheinungen der „langsamen" (bei geringem Elektrolytzusatz eintretenden) Koagulation formell darstellen könnte, vorausgesetzt dass man sich auf Betrachtung des Vorganges beschränkt, wie er in grösserer Entfernung vom Gleichgewichtszustand stattfindet. Natürlich wird erst eine Vergleichung mit diesbezüglichen experimentellen Messungen entscheiden können, ob eine solche Erweiterung sich praktisch bewährt, ob also die zugrunde gelegte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Diese einfache Erweiterung unserer Theorie besteht darin, dass wir uns vorstellen, im Falle unvollständiger Entladung der Doppelschicht seien die Anziehungskräfte der Wirkungssphäre so weit abgeschwächt, dass von den unmittelbaren Zusammenstössen der Teilchen nur ein gewisser — von der Elektrolytkonzentration abhängiger — Bruchteil eine sofortige Verbindung derselben bewirkt. Dann übersieht man leicht, dass alle Formeln (24) auch für die langsame Koagulation gültig bleiben, falls man darin einfach $\alpha = 4\pi R D$ ersetzt durch:

$$\alpha = 8\pi r D \varepsilon = \frac{4}{3}\frac{H\Theta}{N}\frac{\varepsilon}{\mu}$$

wo ε einen der Grösse jenes Bruchteiles entsprechenden Zahlenkoeffizienten bedeutet.

Der quantitative Verlauf der Koagulation wäre also auch hier durch die Kurven der Fig. 1 bestimmt; sie wären also für alle Konzentrationen des Kolloids und des Elektrolyts affin, d. h. sie liessen sich dadurch zur Deckung bringen, dass man als Ordinaten die relativen Teilchenzahlen und als Abszissen die Zeiten, und zwar letztere in dem von ε und ν_0 abhängigen Maßstab der „Koagulationszeiten“:

$$T = \frac{3}{4}\frac{N\mu}{H\Theta}\frac{1}{\varepsilon\nu_0} \tag{27}$$

aufträgt.

Dabei ist wohl zu beachten, dass das Ähnlichkeitsgesetz weit allgemeiner ist als die spezielle Gestalt der Formeln (23) und (24). Auch wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt hätten, müsste die Ähnlichkeit in bezug auf beide Variabeln ε und ν_0 bestehen, obwohl dann die Gestalt der Koagulationskurven von jener der Fig. 1 verschieden sein könnte. Dies ersieht man am besten direkt aus den Differentialgleichungen (17), welche nun die allgemeine Gestalt annehmen würden:

$$\frac{d\nu_k}{dt} = \varepsilon \sum_1 A_{ih}\nu_i\nu_h - \varepsilon \sum_2 B_{ik}\nu_i\nu_k,$$

wobei die erste Summation sich auf die Bildung, die zweite auf das Verschwinden der betreffenden Teilchenkategorie bezieht, während die Koeffizienten A_{ih}, B_{ik} irgend welche Funktionen der Grösse, Gestalt und der Indizes i, h, k sein mögen.

Führt man die neuen Variabeln $\varepsilon\nu_0 t = \vartheta$; $\frac{\nu_k}{\nu_0} = n_k$; usw. ein, so erhalten dieselben die Gestalt:

$$\frac{dn_k}{d\vartheta} = \sum_1 A_{ik} n_i n_h - \sum_2 B_{ik} n_i n_k,$$

welche von ν_0, ε unabhängig ist, also die Reduzierbarkeit der verschiedenen Koagulationskurven auf ein und dasselbe Kurvensystem ausdrückt — welches übrigens von (24) merklich abweichen könnte.

Die Ähnlichkeit der für bestimmten Elektrolytgehalt, aber verschiedene Kolloidkonzentrationen geltenden Kurven würde selbst dann noch bestehen bleiben, wenn der Wirksamkeitsfaktor ε selber eine Funktion der Indizes i, k wäre, d. h. wenn beispielsweise grössere, aus vielen Teilchen bestehende Komplexe eine verhältnismässig grössere Koagulationswirkung hätten als die Einzelteilchen[1]) — wobei aber dann der Koagulationsverlauf für verschiedene Elektrolytarten und Elektrolytmengen ein unähnlicher wäre. Die Möglichkeit eines solchen Verhaltens ist nicht ganz von der Hand zu weisen; im Bereich der reversiblen Koagulationserscheinungen (z. B. Sven Odéns Schwefelsole) ist derartiges sicher festgestellt, allerdings gehen letztere weit über den Rahmen dieser Theorie hinaus, doch könnten vielleicht auch hier derartige Komplikationen auftreten, namentlich bei Vorgängen, welche vom Bereich der raschen Koagulation weit entfernt sind[2]).

Bei allen bisherigen Überlegungen ist übrigens eine stillschweigende Voraussetzung gemacht: dass der Elektrolytgehalt, welcher die Grösse des ε bedingt, selber während des Prozesses keine merkliche Änderung erfahre. Wahrscheinlich dürften die Ähnlichkeitsgesetze auf die Fälle einzuschränken sein, in welchen die Ionenmenge, welche durch die koagulierenden Teilchen adsorbiert wird, verschwindend gering ist im Verhältnis zu der in Lösung bleibenden Menge derselben. Gemäss H. R. Kruyt und J. van der Spek und J. Gann[3]) wäre dies für die schwach koagulierenden, also vor allem die einwertigen anorganischen Ionen gültig, während die stark koagulierenden, mehrwertigen und or-

[1]) Analoge Verhältnisse würden in dem früher besprochenen Falle der raschen Koagulation bestehen, falls der Wirkungsradius R der als annähernd gültig angenommenen Beziehung (19) nicht Genüge leistet.

[2]) Möglicherweise gehören hierher auch gewisse, von G. Wiegener [Kolloid-Zeitschrift **8**, 227 (1911)] und A. Galecki (a. a. O.) an inhomogenen Kolloiden gemachte Beobachtungen, wonach sich kleinere Teilchen lieber an grössere anlagern würden als an gleich grosse. Inwiefern diese Beobachtung einem allgemeinen Gesetz entspricht, wäre übrigens noch durch genaue Kontrolle des Inhomogenitätsgrades festzustellen, da ja die Art des Vorganges in einer Mischung zweier Teilchenarten offenbar in hohem Grade von den Teilchenzahlen der beiden Arten abhängen muss.

[3]) H. R. Kruyt u. J. van der Spek, Versl. Akad. Amsterdam 1915, p. 1104; J. Gann, Kolloid-Beihefte **8**, 113 (1916).

ganischen Ionen im allgemeinen auch stark adsorbiert werden, also einen abweichenden Verlauf der Koagulation hervorrufen. Solche verschiedenartige Komplikationen des Koagulationsverlaufs sind insbesondere in Ganns später zu besprechender Arbeit zutage getreten.

Da die theoretisch rationellste Methode der Teilchenzählungen[1]) bisher auf diesem Gebiete nicht derart angewendet worden ist, dass ein direkter Vergleich mit unserer Theorie möglich wäre, müssen wir im folgenden das mittels anderer Methoden gewonnene Material zum Vergleich heranziehen. Diesbezüglich kommen vor allem zwei Methoden in Betracht.

VI. Vergleich mit H. Paines Messungen.

Das soeben theoretisch abgeleitete Ähnlichkeitsgesetz ist zuerst von H. Paine als Resultat seiner experimentellen Messungen in einer sehr bemerkenswerten Arbeit[2]) ausgesprochen worden. Paine studierte den Verlauf der Koagulation von Bredigschen $Cu(OH)_2$-Solen, indem er eine gewisse Zeit nach Vermischung mit dem Elektrolyten eine Probe entnahm und die bis dahin koagulierten Teilchen durch gelindes Erhitzen ausschied (heisse Methode), oder indem er das Abscheiden mittels mässigen Umrührens bewerkstelligte (kalte Methode) und sodann in beiden Fällen den in Lösung gebliebenen Kupfergehalt analytisch bestimmte.

Er fand, dass die „Koagulationskurven" zusammenfielen, falls als Ordinaten der nicht koagulierte Gehalt (in Bruchteilen des Anfangsgehaltes ausgedrückt) und als Abszissen die Zeiten, in einem gewissen Verhältnis verkürzt oder vergrössert, aufgetragen wurden. Die zur Fällung eines gewissen Bruchteiles der Anfangsmenge erforderlichen Zeiten waren umgekehrt proportional dem Anfangsgehalt an Kolloid und einer gewissen, zwischen 5 und 6 schwankenden Potenz der Elektrolytkonzentration c in der Lösung.

Dies stimmt genau mit unseren Schlüssen überein, wenn wir den Wirksamkeitskoeffizienten ε proportional c^5 oder c^6 annehmen. Dieses Potenzgesetz, welches allerdings auch Freundlich und Ishizaka und Gann in anderen Fällen mit gewisser Näherung bestätigt fanden, kann übrigens nicht allgemeine Gültigkeit besitzen, denn bekanntlich bewirkt der Elektrolyt unterhalb eines gewissen Schwellenwertes überhaupt keine Koagulation und andererseits wird wieder bei wachsender Menge

[1]) Die in anderer Hinsicht interessante Arbeit A. Galeckis kommt hier aus dem S. 148 berührten Grunde (Ungleichförmigkeit der Teilchen) nicht in Betracht.

[2]) H. Paine, Kolloidchem. Beihefte **4**, 24 (1912); Kolloid-Zeitschrift **11**, 115 (1912).

desselben sehr bald der Zustand der vollständigen Entladung erreicht, wo die Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration gar nicht mehr wesentlich [1]) beeinflusst wird (vgl. S. 148). Der so auffallend hohe Exponent des Potenzgesetzes drückt nur die Tatsache aus, dass der Vorgang in einem gewissen Bereich für Änderungen von c so äusserst empfindlich ist.

Es wäre äusserst wichtig, die Abhängigkeit des Wirkungskoeffizienten ε von der Elektrolytkonzentration im ganzen Gebiet der letzteren experimentell festzustellen, was durch jene Ähnlichkeitsgesetze in einfacher Weise ermöglicht ist. Damit wäre eine Frage, welche bis jetzt durch Angabe von Schwellenwerten, Fällungswerten u. dergl. in recht roher Weise beantwortet wird, exakt gelöst.

Paines Messungen ergaben überdies noch ein recht merkwürdiges Ergebnis: dass nämlich nach dem Zusetzen des Elektrolytes eine gewisse, recht beträchtliche „Inkubationszeit" verstreicht, während welcher gar keine sichtbare Wirkung eintritt, bis dann plötzlich starke Koagulation einsetzt und später allmählich abnehmend verläuft. Die betreffende Kurve P (Fig. 2) erinnert an autokatalytische Vorgänge und tatsächlich haben Freundlich und seine Mitarbeiter, Lottermoser u. a. in dem Koagulationsprozess einen autokatalytischen Vorgang vermutet, eine Anschauungsweise, auf welche wir später noch zurückkommen werden.

Der von uns angenommene Mechanismus hat mit Autokatalyse gar nichts zu tun und auf den ersten Blick erscheint die Existenz der Inkubationszeit mit unserer Theorie unvereinbar zu sein. Betrachten wir aber den Mechanismus der „kalten" Methode Paines genauer, welche auf Abscheidung des Koagulums durch Umrühren beruht, und versuchen wir, den Einfluss der Bewegung abzuschätzen, indem wir annehmen, die Lösung sei in „lamellarer" Strömung parallel zu X entlang der YZ-Ebene begriffen.

Infolge der gegenseitigen, scherenden Verschiebung der Flüssigkeitsschichten müssten dann Zusammenstösse zwischen den suspendierten Teilchen entstehen, selbst wenn dieselben keine Brownschen Bewegungen ausführen würden, und zwar kann deren Häufigkeit schätzungsweise ermittelt werden, indem man sich ein Teilchen im Koordinatenanfang unbeweglich denkt, mit einer seinem Durchmesser R gleichen Wirkungssphäre versehen, während die übrigen Teilchenmittelpunkte mit Relativgeschwindigkeiten verschoben werden, welche den Abständen der betreffenden Schichten proportional sind. Beträgt

[1]) Auch bei eventuell eintretender Umladung würde das Potenzgesetz nicht für den ganzen Koagulationsverlauf gültig sein.

das Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z}$, so ist $z\frac{\partial u}{\partial z}$ die Geschwindigkeit der Schicht $z \ldots z + dz$, von welcher der Teil $2dz\sqrt{R^2 - z^2}$ in den Bereich der Wirkungssphäre gehört; die Anzahl der pro Sekunde die Wirkungssphäre durchstossenden Teilchen wird also gegeben durch:

$$n = 4\frac{\partial u}{\partial z}\nu\int_0^R z\sqrt{R^2 - z^2}\,dz = 4\frac{\partial u}{\partial z}R^3\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^2\varphi\sin\varphi\,d\varphi = \frac{4}{3}R^3\nu\frac{\partial u}{\partial z}.$$

Die relative Wirkung der Bewegung, im Verhältnis zur koagulierenden Wirkung der Brownschen Molekularbewegung (10) und (19), ist also ihrer Grössenordnung nach bestimmt durch den Ausdruck:

$$\beta = \frac{1}{6\pi}\frac{\partial u}{\partial z}\frac{R^2}{D} = \frac{4r^3\mu}{\frac{H\Theta}{N}}\frac{\partial u}{\partial z}. \tag{28}$$

Es hängt also die koagulierende Wirkung des Umrührens in erster Linie von der Teilchengrösse ab. Nehmen wir z. B. für Zsigmondys Goldlösungen ($r = 2{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}$ cm) ein Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$ an, so würde sich β von der Grössenordnung 10^{-5} ergeben, aber schon für $r = 1\mu$ würde $\beta = 1$ folgen. Man kann also wohl kurz sagen: mässiges Umrühren ist ohne jeden Einfluss auf die Koagulation der Amikronen und Submikronen, aber es vergrössert in ausserordentlichem Masse die Koagulationsgeschwindigkeit der mikroskopischen Teilchen. Letztere werden somit durch Umrühren sehr rasch gefällt, während die Submikronen in Lösung verbleiben.

Die von Paine beobachtete Inkubationszeit wäre also als Zeitdauer anzusehen, welche verstreichen muss, bevor sich Teilchen von einem gewissen mikroskopischen Grössengrad in merklicher Anzahl bilden[1]). Um sich eine wenn auch rohe Vorstellung vom quantitativen Verhalten zu bilden, nehmen wir an, das Umrühren bewirke Fällung aller Teilchen, welche aus mehr als k Primärteilchen bestehen, wobei k eine grosse Zahl ist. Die Menge der in Lösung bleibenden Substanz würde dann gemäss unseren Formeln (24) proportional sein mit dem Ausdrucke:

$$y = \nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + \cdots k\nu_k = 1 - \left(\frac{t}{t+T}\right)^k\left[1 + \frac{kt}{t+T}\right],$$

[1]) Ähnliche Vermutungen, in weniger bestimmter Form geäussert, finden sich auch bei Paine.

welcher für grosse Werte der Zahl k und des Verhältnisses $\frac{t}{T}$ übergeht in:

$$\lim y = 1 - \left(1 + \frac{1}{x}\right) e^{-\frac{1}{x}}, \tag{29}$$

wenn die Grösse $\frac{t}{T}$ mit x bezeichnet wird. Die (punktierte) Kurve y (Fig. 2) hat in der Tat einen etwas ähnlichen Verlauf wie die von Paine gezeichnete (P), wenn auch die scharfe Ecke etwas abgerundet erscheint, und durch einen der Abszisse $x = 1/3$ entsprechenden Wendepunkt ersetzt ist.

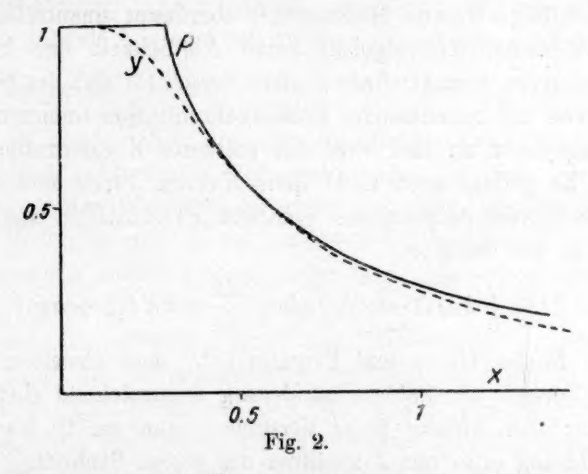


Fig. 2.

An eine quantitative Übereinstimmung in allen Einzelheiten ist bei einer derartigen Abschätzung natürlich nicht zu denken, aber so viel kann man wohl sagen, dass sich die Existenz der Inkubationszeit und der allgemeine Verlauf der Erscheinung nach unserer Theorie ganz ungezwungen erklären.

VII. Vergleich mit Viskositätsmessungen.

Die Methode, nach welcher die meisten der eingangs erwähnten Untersuchungen über Koagulationskinetik ausgeführt wurden, besteht in der Messung der sukzessiven Zunahme der Zähigkeit der koagulierenden Lösung. Anfänglich schien es, als ob die Resultate derselben im allgemeinen zu ähnlichen Schlüssen führten wie jene der Arbeit Paines. Freundlich und Ishizaka bestätigten nämlich den zweiten Teil des Ähnlichkeitsgesetzes, indem die Kurven, welche für koagulierendes $Al(OH)_3$-Sol die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Zeit

ausdrücken, für verschiedene Elektrolytkonzentrationen bei gegebenem Kolloidgehalt affin waren, in der Art, wie dies auch unsere „einfachste" Theorie erwarten lässt. Durch die schöne, noch viel ausführlichere Untersuchung desselben Gegenstandes von Gann ist diese Behauptung allerdings etwas eingeschränkt worden, indem die Ähnlichkeit sich auf die einwertigen, schwach koagulierenden Elektrolyte beschränkt, während die mehrwertigen Elektrolyte individuelle Unterschiede aufweisen, welche mit deren starker Adsorbierbarkeit zusammenhängen dürften oder auch vielleicht auf einer Abhängigkeit des Koeffizienten ε von der Teilchengrösse beruhen könnten (vgl. S. 153).

Was aber noch wichtiger ist, der erste Teil des Ähnlichkeitsprinzips wäre zufolge Ganns Messungen[1]) überhaupt unzutreffend, indem für verschiedenen Kolloidgehalt keine Ähnlichkeit der betreffenden Viskositätskurven besteht; insbesondere verschiebt sich der Wendepunkt jener Kurven mit zunehmender Kolloidkonzentration immer mehr gegen den Anfangspunkt zu und wird bei stärkerer Konzentration ganz unmerklich. Es gelingt auch nicht, jene Kurven durch eine einheitliche empirische Formel darzustellen. Während Freundlich und Ishizaka Gleichungen der Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = kt(1+bx)(1-x)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = k't(1+b'x)(1-x) \qquad (30)$$

benutzten, finden Gann und Freundlich, dass dieselben für einen grösseren Bereich der Zähigkeitsänderung unzureichend sind, und verwenden für den Anfang jedes Versuches, von ca. 10 bis 60 % Viskositätsänderung (also mit Ausschluss des ersten Stadiums!) eine autokatalytische Gleichung erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1+b_1x)(1-x), \qquad (31)_1$$

dagegen für den späteren Verlauf eine analoge Gleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(1+b_2x)(1-x)^2, \qquad (31)_2$$

bzw., bei höheren Konzentrationen, die einfache Reaktionsgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k''(1-x)^2. \qquad (31)_3$$

Dabei treten aber selbst in den betreffenden beschränkten Anwendungsgebieten fast für jede Kurve beiderseitige, bis über 20 % be-

[1]) Vgl. insbesondere S. 85—89 und S. 103—114.

tragende Schwankungen der Konstanten k auf. Dieselben scheinen sonst wenig von der Konzentration abzuhängen, aber eine formelmässige Zusammenfassung des ganzen, auf verschiedene Konzentrationen bezüglichen Materials wird gar nicht versucht.

Auf die Frage nach der mathematischen Darstellung jener Kurven werden wir noch zurückkommen, aber vor allem müssen wir uns klar werden: warum versagt hier das Ähnlichkeitsgesetz bei Veränderung der Konzentration? Die Antwort ist gemäss dem im I. Abschnitt Gesagten sehr naheliegend: weil die Viskosität[1]) kein direkter Maßstab für den Koagulationsprozess ist.

Würde die Zähigkeit einer Suspension von Teilchen gewisser Art proportional mit der Anzahl derselben zunehmen, so wäre die relative Viskositätsänderung, bezogen auf Anfangs- und Endzustand der Koagulation als Endpunkte $\left[x = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_\infty - \mu_2}\right]$, zwar nicht als rationelles Mass, aber doch als Kennzeichen des augenblicklichen Koagulationszustandes für verschieden konzentrierte Lösungen brauchbar. Nun gilt aber die Proportionalität der Viskositätsänderung mit dem Gehalt nur für sehr verdünnte Lösungen und ist bei grösserer Konzentration ein rascherer Anstieg derselben ausser Zweifel[2]). Es folgt dies sowohl aus theoretischen Überlegungen, wenn Einsteins diesbezügliche Annäherungsrechnung auf die höheren Glieder der Entwicklung ausgedehnt wird, wie auch direkt aus experimentellen Arbeiten verschiedener Forscher.

So findet man auch aus den von Gann angegebenen relativen Viskositätswerten der koagulierten Lösungen, dass das Verhältnis der Zähigkeitszunahme $\mu - \mu_0$ zum Gehalt g (die Zahlen der dritten Reihe der nebenstehenden Tabelle) fortwährend steigt:

g	0	1·1	1·5	2·0	2·5	3·0	4·0
$\frac{\mu}{\mu_0}$	1·000	1·260	1·429	1·575	1·837	2·175	2·897
$\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 g}$	—	0·236	0·286	0·287	0·335	0·392	0·474

Während also bei genügend verdünnten Zerteilungen kugelförmiger starrer Teilchen die Einsteinsche Formel:

$$\mu = \mu_0 [1 + {}^5/_2 \varphi] \tag{32}$$

[1]) Gewisse Zweifel diesbezüglich scheinen auch Gann und Freundlich aufgestiegen zu sein. Dazu kommt noch die grosse Verschiedenheit der Resultate, welche bei koagulierenden Kolloiden mittels der verschiedenen Methoden erhalten werden (vgl. Ganns Arbeit).

[2]) Vgl. M. v. Smoluchowski, Kolloid-Zeitschrift **18**, 190 (1916).

gelten sollte, welche die Viskosität μ als Funktion des Volumens φ ausdrückt, welches die in 1 ccm der Lösung befindlichen Teilchen einnehmen, kommen bei grösseren φ-Werten die höheren Potenzen von φ, welche in jener Formel noch hinzuzufügen sind, sehr wesentlich in Betracht. Es ist also die relative Zähigkeitszunahme $\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$ eine vorderhand unbekannte Funktion $F(\varphi)$ des „wirksamen Volumens" φ.

Dass während der Koagulation überhaupt eine Zähigkeitszunahme stattfindet, rührt offenbar davon her, dass Teilchenaggregate ein grösseres Volumen einnehmen (dasselbe „stabilisieren") als die Teilchensubstanz selbst, dass also das φ-Volumen sich vergrössert, in dem Masse als einfache Teilchen verschwinden und vielfache Teilchen auftreten. In dem Augenblicke, wo für zwei Lösungen die Verhältnisse der Teilchenzahlen $\frac{\nu_2}{\nu_1}, \frac{\nu_3}{\nu_1} \ldots \frac{\nu_k}{\nu_1}$ gleich sind, müssen also ihre wirksamen Volumina φ im Verhältnis des Substanzgehaltes, also auch der anfänglichen Teilchenzahlen ν_0, stehen.

Da andererseits jene Verhältnisse $\frac{\nu_2}{\nu_1}$ usw. gemäss den Formeln (24) gewisse Funktionen der Zeit und des Parameters $\frac{1}{T} = \frac{4HT}{3N\mu} \varepsilon \nu_0$ sind, folgt, dass die Viskosität als Funktion der Zeit und der Anfangskonzentration des Kolloids gegeben sein wird durch einen Ausdruck von der Form:

$$\mu = F[\nu_0 \Phi(\nu_0 t)]. \tag{33}$$

Es müssen also sämtliche Viskositätskurven zusammenfallen, wenn man die Viskosität ausdrückt als Funktion des Produkts aus der ursprünglichen Teilchenzahl und dem augenblicklichen Wert des auf ein Teilchen entfallenden „wirksamen Volumens" $\frac{\varphi}{\nu_0} = \Phi$, welches wir kurz als „reduziertes" Volumen bezeichnen wollen. Dieses ist wieder eine Funktion des Produktes aus der Zeit und der ursprünglichen Teilchenzahl ν_0, welches man als „reduzierte" Zeit ϑ bezeichnen könnte.

Ein systematisches Versuchsmaterial sollte die empirische Ermittlung jener unbekannten Funktionen F und Φ ermöglichen, und dies habe ich an den von Gann angegebenen Tabellen 14—21 auszuführen versucht, indem ich die Funktion F in der annähernden Form:

$$F(\varphi) = \mu_0 [1 + \alpha\varphi + \beta\varphi^2]$$

annahm und dieselbe für den Koagulationsendzustand, als Funktion der relativen Werte des wirksamen Endvolumens $\nu_0 \Phi(\nu_0 t_\infty)$ — welche

ja dem Gehalte proportional sein müssen — mittels der für die zwei Gehalte 1·1 g und 4 g angegebenen Endwerte μ_∞ berechnete. Es ergab sich:

$$\alpha = 0{\cdot}146; \quad \beta = 0{\cdot}082.$$

Diese Berechnungsart wäre ganz gerechtfertigt, wenn die betreffenden μ_∞-Werte wirklich vollständiger Koagulation entsprochen hätten; nun aber ist zu bedenken, dass man beim Gehalt 1·1 g fast viermal so lange zu warten hat als beim Gehalt 4 g, damit entsprechende Koagulationszustände erreicht werden. Aus dem Vergleich der provisorischen Zähigkeitskurven [ausgedrückt in φ als Funktion von ϑ] ersieht man, dass zur Zeit $t = 90$ Minuten beim Gehalt 1·1 noch nicht der Endwert von φ, sondern erst 0·893 desselben erreicht waren. Führt man eine dementsprechende Korrektur in die Berechnung ein, so ergibt sich die Funktion F in der Form:

$$F = \mu = \mu_0[1 + 0{\cdot}198\varphi + 0{\cdot}069\varphi^2]. \tag{34}$$

Auf Grund dieser Formel habe ich in den von Gann angegebenen Tabellen für jeden Zähigkeitswert μ das zugehörige wirksame Volumen φ berechnet und die durch den Gehalt g dividierten Zahlen φ — welche somit relative Werte des reduzierten Volumens Φ bilden — mit den zugehörigen Werten der reduzierten Zeiten ϑ zusammengestellt. Es zeigte sich, dass trotz der enormen Verschiedenheiten in den für verschiedene Konzentrationen geltenden Zähigkeitskurven für alle sehr nahe dieselbe Abhängigkeit zwischen dem reduzierten Volumen Φ und der reduzierten Zeit ϑ besteht. Als Beispiel seien die zwei extremen, auf den Gehalt 1·1 und 4·0 bezüglichen Tabellen angeführt (wobei die Zähigkeiten durch die direkt beobachteten Ausflusszeiten ersetzt sind).

Gehalt: 1·1 g.

t	μ	ϑ	Φ_{rd}
0	52·4	0	0·138
2	53·0	2·2	0·185
5	54·4	5·5	0·297
10	57·0	11	0·470
15	59·2	16·5	0·615
22	60·6	24·2	0·698
30	61·8	33·0	0·767
40	62·8	44·0	0·825
50	63·2	55·0	0·845
60	63·6	66·0	0·867
75	63·9	82·5	0·884
90	64·0	99·0	0·888

Gehalt: 4·0 g.

t	μ	ϑ	Φ_{rd}
0	56·7	0	0·125
2	77·7	8	0·421
5	109·0	20	0·721
10	119·6	40	0·805
15	125·8	60	0·852
22	129·8	88	0·881
30	132·0	120	0·896
40	135·4	160	0·921
60	139·2	240	0·946
180	147·2	720	1·000

Nur die auf den Gehalt 2·0 g bezügliche Versuchsreihe fällt aus dem regelmässigen Bilde erheblich heraus (wie übrigens schon in der Tabelle S. 159 ersichtlich), was wohl einer zufälligen Fehlerquelle zu-

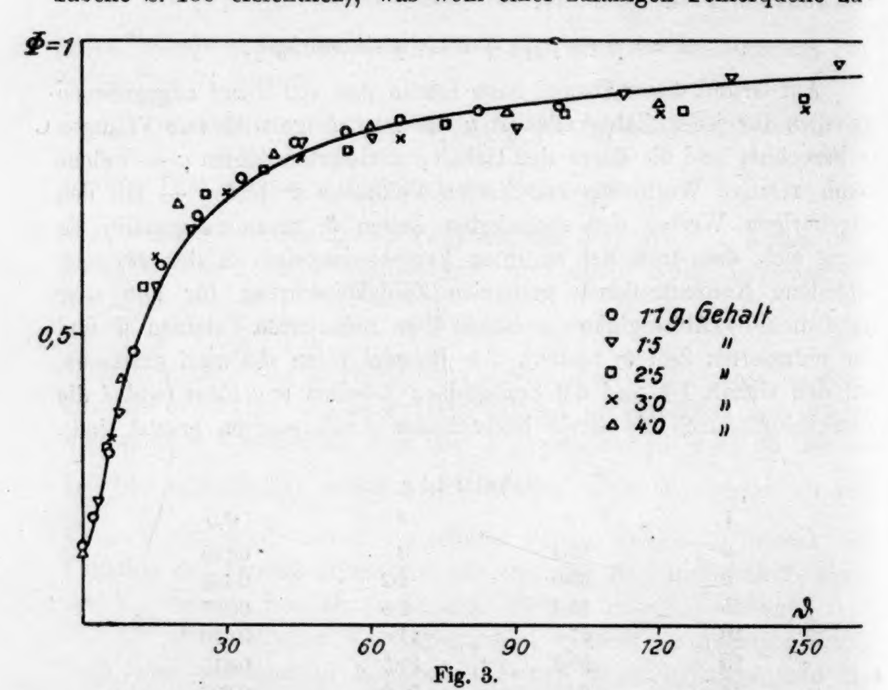


Fig. 3.

zuschreiben ist. Die graphische Darstellung der auf die Werte des Gehaltes 1·1, 1·5, 2·5, 3·0, 4·0 g bezüglichen Φ, ϑ Werte (Fig. 3) führt uns den Grad der Ähnlichkeit noch besser vor Augen. Als angenäherter empirischer Ausdruck jenes Zusammenhanges ist in dieselbe auch die Kurve:

$$\Phi = 0{\cdot}131 + 0{\cdot}869 \left[\frac{\vartheta}{\vartheta + 3{\cdot}94}\right]^3 \tag{35}$$

eingezeichnet, auf welche wir sofort zu sprechen kommen.

Mit Aufwand grösserer Rechenarbeit liessen sich die Koeffizienten in den beiden empirischen Formeln gewiss noch passender bestimmen, so dass die noch bestehenden Abweichungen verringert würden, aber auch so dürfte diese Zusammenstellung genügen, um die Existenz des theoretischen Ähnlichkeitsgesetzes klarzulegen, welche in den direkten Viskositätskurven bis zur Unkenntlichkeit verhüllt war.

Als Detail, welches in der Figur nicht zur Geltung kommt, sei noch bemerkt, dass die angenommene gemeinsame reduzierte Kurve (35) im ersten Augenblick horizontal verläuft, dann rasch ansteigt und für den Wert $\vartheta = 3{\cdot}94$ einen Wendepunkt besitzt. Sie erinnert also wirklich an autokatalytische Reaktionskurven, und es scheint dies die in neuerer Zeit so häufig geäusserte Ansicht zu stützen, dass der Mechanismus der Koagulation tatsächlich autokatalytischer Natur ist.

Nur um zu zeigen, dass ein solcher Schluss nicht notwendig ist, wollen wir zeigen, dass auch unsere Formeln (24), welche nichts mit Autokatalyse zu tun haben, ähnliche Folgerungen ableiten lassen. Im Falle eines Aggregates kugelförmiger Teilchen ist selbst bei der dichtesten Anordnung das „wirksame Volumen“ in einem bestimmten Verhältnis $\left(\frac{3\sqrt{2}}{\pi}\text{ mal}\right)$ grösser als das Substanzvolumen, und zwar besteht das Zusatzvolumen aus lauter kongruenten Raumteilen von gewisser, durch vier konkave Kugelflächen und vier Ebenen begrenzter Gestalt, wie solche beim Zusammentritt von vier einander berührenden Kugeln entstehen. Wird das Volumen eines solchen Raumteiles mit σ, das Kugelvolumen mit ω bezeichnet, so kann als „wirksames Volumen“ eines Aggregates von vier Kugeln die Grösse $4\omega + \sigma$ angesehen werden, als Volumen von fünf Kugeln: $5\omega + 2\sigma$; sechs Kugeln: $6\omega + 3\sigma$ usw., indem jedesmal bei Hinzutritt einer neuen Kugel ein Zuwachs $\omega + \sigma$ in Rechnung zu stellen ist.

Das gesamte wirksame Volumen des Kolloids, welches die Teilchenzahlen $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \ldots$ enthält, wäre demnach, mit Benutzung von (24):

$$\varphi = (\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3)\omega + \nu_4(4\omega + \sigma) + \nu_5(5\omega + 2\sigma) + \\ + \nu_6(6\omega + 3\sigma) + \cdots$$

$$= \omega\Sigma k\nu_k + \sigma\Sigma k\nu_{k+3} = \omega\nu_0 + \sigma\nu_0\left(\frac{t}{t+T}\right)^3$$

und für das reduzierte Volumen:

$$\Phi = \omega + \sigma \left[\frac{t}{t+T}\right]^3 \tag{36}$$

würde man somit theoretisch genau dieselbe Formel ableiten wie jene (35), welche wir als angenäherten empirischen Ausdruck der Messungen Ganns fanden.

Trotz dieser Übereinstimmung möchte ich dieser Formel keinen grösseren Wert beilegen, da einerseits die empirischen Grundlagen, namentlich für das Gebiet kleiner t, unzureichend sind, andererseits die theoretische Voraussetzung unserer Betrachtung, die Kugelgestalt der Teilchen und deren Zusammenballen zu dichten Aggregaten, sich auf derlei zu Gelen koagulierende Kolloide wie $Al(OH)_3$ gewiss nicht anwenden lässt. Der prozentuell so bedeutende Einfluss[1]) des Gehaltes auf die Zähigkeit der unkoagulierten Lösung beweist, dass schon das wirksame Volumen der Primärteilchen ca. 50 mal grösser war als ihr Eigenvolumen, und der Wert des Verhältnisses $\frac{\sigma}{\omega}$ zeigt, dass auch der Volumzuwachs während der Koagulation der Teilchen weit grösser ist, als der obigen Theorie entspricht. Man kann sich das erklären, wenn man die Existenz von starren Wasserhüllen um die Teilchen annimmt, oder was mir plausibler scheint, wenn man annimmt, die Teilchen setzen sich aus Kristallnadeln, etwa nach Art von Schneeflocken zusammen.

Jedenfalls sehen wir, dass die Existenz des Wendepunktes in der reduzierten Zähigkeitskurve an sich noch durchaus keinen Beweis für einen autokatalytischen Mechanismus der Koagulation bildet, und dass sich die systematischen Messungen von J. Gann in ganz ungezwungener Weise in unsere Theorie einordnen lassen.

Was aber die Viskositätsmethode im allgemeinen anbelangt, so ist wohl ersichtlich, dass die theoretische Interpretation des rohen Beobachtungsmaterials erhebliche Schwierigkeiten bietet, dass aber eine unmittelbare mathematische Formulierung desselben wohl empirische Interpolationsformeln liefern, aber wenig Aufschluss über den eigentlichen Mechanismus der Koagulationskinetik geben kann.

---

[1]) Denn das Glied $0{\cdot}198\varphi$ der Formel (34) entspricht dem Glied $^5/_2\varphi$ der Formel (32) Einsteins, also beträgt das wirksame Volumen: $\varphi = 0{\cdot}0792\,\Phi$. Bei einem Gehalt 1·1 g $Al(OH)_3$ im Liter war somit $\varphi = 0{\cdot}012$, während das Eigenvolumen nur $\varphi = 0{\cdot}0005$ sein konnte; es dient das nur zur allgemeinen Schätzung, denn eine exakte Interpretation ist durch die früher erwähnten Divergenzen zwischen den nach verschiedenen Methoden ausgeführten Viskositätsbestimmungen unmöglich gemacht.

Doch scheint mir diese, durch ihre leichte und allgemeine Anwendbarkeit bemerkenswerte Methode sehr geeignet, wenn es sich um die quantitative Vergleichung der Wirksamkeit verschiedener Elektrolytkonzentrationen handelt. Erweisen sich die betreffenden Viskositätskurven als ähnlich, so ermöglicht das Ähnlichkeitsprinzip eine Bestimmung der Wirksamkeitswerte ε durch direkte Vergleichung der betreffenden Zeitparameter. In etwas anderer Weise haben dies bereits Gann und Freundlich in jener Arbeit getan, indem sie die stark vom Elektrolytgehalt c abhängige Konstante k_1 der empirischen Formel $(31)_1$ als Geschwindigkeitskonstante auffassten und die so gefundene Beziehung zwischen k_1 und c schliesslich durch zweikonstantige Formeln: $k_1 = \varkappa c^p$ [mit Exponenten $2 < p < 8$] ausdrückten.

Es erscheint aber zweckmässiger, die Vergleichung direkt an den betreffenden Viskositätskurven auszuführen, da sonst die Verwendung der recht mangelhaft stimmenden empirischen Formel Fehler einführen und manche Einzelheiten verwischen kann, und da überdies das direkte Verfahren weit einfacher ist.

So findet man durch direkte Vergleichung der Zeiten[1]), welche bei verschiedenem KCl-Gehalt gewissen Viskositätswerten entsprechen, dass die Ähnlichkeit hier recht exakt besteht, und zwar dass die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol i. L.-Gehalt im Verhältnis stehen von:

$$T_{100} : T_{80} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2{\cdot}75 : 5{\cdot}92 : 12{\cdot}7\,,$$

was mit den von Gann und Freundlich berechneten Verhältniszahlen auch angenähert übereinstimmt. Dies scheint, wie schon erwähnt, allgemein für die anorganischen einwertigen Anionen zu gelten.

Ziehen wir aber beispielsweise die auf 5 und 8 Millimol K-Salicylat bezüglichen Zahlenreihen (Tabelle 39) in Betracht, so finden wir nachstehende Zeiten t_5 und t_8 für die zugehörigen Viskositätswerte μ:

μ	52·4	52·5	52·9	53·8	55·0	57·7	62·0	65·7	67·4	68·7	70·1
t_5	0	12·5	30	56	78	107	135	168	186	206	240
t_8	0	2	5	10	15	22	30	40	50	60	75
t_5/t_8	—	6·3	6·0	5·6	5·2	4·9	4·5	4·2	3·7	3·5	3·0

Die von jenen Autoren angewendete Berechnungsmethode hätte da die wichtige Tatsache gar nicht erkennen lassen, dass hier das Verhältnis der zu gewissen Viskositätswerten gehörigen Zeiten stetig abnimmt; es besteht da, streng genommen überhaupt keine Ähnlichkeit,

[1]) a. a. O. Tabellen 16, 22, 23, 24.

und die Vergleichung der Geschwindigkeitswerte hat da keinen rechten Sinn, weil eben die beiden Prozesse anders verlaufen. Noch auffälliger sind die Anomalien meistens bei mehrwertigen Ionen, indem bei denselben die schliesslich resultierenden Endwerte der Zähigkeit bei verschiedenem Elektrolytgehalt sehr verschieden sind, und Gann und Freundlich erblicken darin wohl mit Recht einen Zusammenhang mit der starken Adsorbierbarkeit jener Ionen.

Ein eingehendes Spezialstudium eines derartigen Falles, unter ausgiebiger Variation des Kolloid- und Elektrolytgehaltes, könnte vielleicht auch eine Entwirrung dieser komplizierteren Vorgänge vom Standpunkt unserer Theorie ermöglichen.

VIII. Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es ist naheliegend, unsere Koagulationstheorie mit den Erscheinungen der chemischen Kinetik in Parallele zu bringen, um zu sehen, ob sich der Mechanismus der letzteren nicht auf diese Weise unserem Verständnis näher bringen lässt. Vor allem ist da natürlich der grundlegende Unterschied zu konstatieren, dass die chemische Bindung nur eine geringe Zahl von Atomen oder Atomgruppen, nach den Grundsätzen der Wertigkeit, zu einem Molekül vereinigt, während die Koagulation sukzessive immer grössere, ohne Grenzen wachsende Komplexe bildet.

Um also Analoges zu vergleichen, müssten wir einerseits eine bimolekulare Reaktion, andererseits den S. 142 behandelten Idealfall heranziehen, bei welchem nur die Bildung von Doppelteilchen aus einfachen berücksichtigt, aber letztere sodann von der weiteren Mitwirkung ausgeschlossen werden. Ein solcher Prozess würde der Reaktionsgleichung (16) genügen.

Setzt man den Wirkungsradius gleich dem Teilchendurchmesser, so würde die Koagulationszeit $T\left(=\frac{3}{4}\frac{N}{H\Theta}\frac{\mu}{\nu_0}\right)$ bereits bei einer Teilchenzahl $\nu_0 = \frac{1}{3}.10^{-12}N$, d. i. für $\frac{1}{3}.10^{-9}$ normale wässerige Lösung nur eine Sekunde betragen. Die meist studierten Prozesse der irreversiblen chemischen Kinetik verlaufen also in Zeiträumen von ganz anderer — 10^6- bis 10^9-mal grösserer — Grössenordnung als die entsprechenden Koagulationserscheinungen.

Formell könnte man dem Rechnung tragen, indem man einen äusserst kleinen Wirksamkeitskoeffizienten ε einführt, so dass auf viele Millionen Zusammenstösse zweier Atome nur ein wirksamer entfallen würde. Doch gewinnt man dadurch wenig an Einsicht in das Wesen des Vorganges. Während bei der raschen Koagulation die Geschwin-

digkeit ausschliesslich durch die Diffusionsbewegungen bestimmt wird und ein jeder Zusammenstoss wirksam ist, kommt bei echt chemischen Reaktionen offenbar in erster Linie die Hemmung des Vorganges infolge einer unbekannten, beim Zusammenstoss wirksamen Ursache in Betracht. Dabei muss der Koeffizient ε mit steigender Temperatur bedeutend zunehmen, da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen für 10^0 Temperaturerhöhung meist auf das 2—2·5fache steigt, während die Veränderlichkeit der Zähigkeit μ in der Formel für T nur eine Zunahme von ca. 20 % bewirken würde.

Bekanntlich hat sich Boltzmann in seiner Dissociationstheorie durch Betrachtung der Gleichgewichtszustände zu der Annahme gezwungen gesehen, dass der Bereich chemischer Anziehung auf einzelne „empfindliche“ Bezirke beschränkt ist, da sonst, im Falle sphärischer Symmetrie derselben, die Atome eben in solcher Weise koagulieren (oder dissociieren) müssten, wie dies bei Kolloiden stattfindet. Dass aber jene empfindlichen Bezirke nur einen so minimalen Teil der Atomoberfläche einnehmen sollten, ist wohl sehr unwahrscheinlich und eher ist anzunehmen, dass die Unwirksamkeit der meisten Zusammenstösse auf anderen Ursachen beruht. Jedenfalls sehen wir, dass Koagulation und chemische Reaktion zwei Extreme darstellen, zwischen denen es wohl Übergangsglieder geben wird, die aber in bezug auf den inneren Mechanismus grosse, ganz wesentliche Unterschiede aufweisen.

Zusammenfassung.

I. Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht aus dem Studium einer einzigen, indirekt durch Koagulation beeinflussten Grösse (Zähigkeit u. dergl.) ableiten, da es ein eindeutiges Koagulationsmass nicht gibt. Relativ einfache Gesetze sind nur für die zeitliche Veränderlichkeit der Anzahlen der Teilchen (oder Aggregate verschiedener Kategorien) zu erwarten.

II. Als Grundlage einer mathematischen Koagulationstheorie wird angenommen, dass nach Versetzung einer kolloiden Lösung mit einem Elektrolyten gewisse, die Teilchen umgebende Anziehungsbereiche in Wirkung treten, dass aber die Brownsche Bewegung eines jeden Teilchens unverändert vor sich geht, solange dasselbe sich nicht im Anziehungsbereich eines anderen befindet. Die Art und Grösse jener Anziehungsbereiche hängt in einer erst näher festzustellenden Weise mit der Elektrolytkonzentration und der dadurch bewirkten Änderung der elektrischen Doppelschicht zusammen.

III. Für den Grenzfall „rascher“ Koagulation, infolge relativ grossen

Elektrolytzusatzes, kann man annehmen, dass ein jedes Teilchen, sobald sein Mittelpunkt in den Anziehungsbereich eines anderen tritt, für immer mit demselben vereinigt bleibt. Unter Voraussetzung kugelförmiger Anziehungsbereiche und gewisser die Rechnung vereinfachender Annahmen lassen sich dann für die Anzahlen der Teilchenkomplexe bestimmter Art, welche sich aus einem ursprünglich gleichförmigen Kolloid in der Zeit t gebildet haben, Formeln (23) und (24) ableiten, welche das einfachste Schema eines idealen Koagulationsverlaufes darstellen. Dieselben entsprechen in bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt der bimolekularen Reaktionskinetik.

IV. Diese Formeln stehen mit vorläufigen, von Zsigmondy an koagulierenden Goldlösungen ausgeführten Teilchenzählungen in genügender Übereinstimmung; es folgt aus ihnen, dass die Grössenordnung der Anziehungssphäre in jenen Fällen ungefähr dem Teilchendurchmesser entspricht, d. h. dass die Teilchen sich beinahe berühren müssen, damit merkliche Anziehung eintrete.

V. Durch Einführung der Annahme, dass von den Zusammenstössen der Teilchen nur ein gewisser konstanter Bruchteil ε zur Vereinigung führt, lässt sich obige Koagulationstheorie erweitern, so dass sie auch als einfachstes Schema der langsamen, bei geringem Elektrolytzusatz stattfindenden Koagulation dienen kann.

VI. Von diesem Standpunkt aus lassen sich sowohl die Messungen H. Paines, wie auch jene, welche J. Gann bei Verwendung einwertiger anorganischer Koagulatoren angestellt hat, in vollkommen befriedigender Weise interpretieren. Insbesondere erweisen sich die beiden, auf die Abhängigkeit von der Konzentration des Kolloids und des Koagulators bezüglichen Ähnlichkeitsgesetze als gültig. Die bei Verwendung mehrwertiger oder anorganischer Ionen auftretenden Anomalien dürften entweder auf einer Abhängigkeit des ε von der Teilchengrösse oder auf der Veränderung der Konzentration infolge Adsorption des Koagulators beruhen.

VII. „Rasche" Koagulation und chemische Reaktionsprozesse bilden entgegengesetzte Extremfälle. Erstere ist ein reines Diffusionsphänomen, bei letzteren bewirkt eine noch unbekannte, mit der Wertigkeit zusammenhängende Ursache, dass nur ein ganz minimaler Teil der Molekularstösse zu chemischer Vereinigung führt.

Krakau, Juli 1916.

Über die osmotisch-kinetische Theorie der verdünnten Lösungen.

Von

Karl Jellinek.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 16.)

Inhalt:

Man kann bekanntlich die Theorie der Lösungen vom thermodynamischen und vom kinetischen Standpunkt durchführen. Vielfach wird jedoch nur der thermodynamische Standpunkt als berechtigt anerkannt und der kinetische Standpunkt aus mehrfachen Gründen bekämpft. Wenn wir im folgenden die kinetische Theorie der Lösungen im verteidigenden Sinne behandeln, so wollen wir unser Thema bloss auf den einfachsten Fall, auf die verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten einschränken.

Während die Berechtigung der von J. H. van 't Hoff[1]) und M. Planck[2]) begründeten thermodynamischen Theorie der verdünnten Lösungen allgemein anerkannt wird, ist die von L. Boltzmann[3]), H. A. Lorentz[4]), J. D. van der Waals[5]) und Ed. Riecke[6]) begründete und in jüngster Zeit von G. Jaeger[7]) und O. Stern[8]) wesentlich ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 481—508 (1887).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 577—582 (1887); 2, 405—414 (1888); 6, 187 bis 189 (1890).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 474—480 (1890); 7, 88—90 (1891).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 36—54 (1891).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 133—173 (1890).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 564—572 (1890).

[7]) Wiener Bericht (IIa) 122, 979—992 (1913).

[8]) Inaug.-Diss. Breslau 1912.

förderte kinetische Theorie der verdünnten Lösungen sowohl im allgemeinen, als auch in ihren speziellen Formen und insbesondere in bezug auf ihren Fundamentalbegriff, den osmotischen Druck, mehr oder minder heftigen Angriffen ausgesetzt gewesen und noch ausgesetzt[1]).

Was nun zunächst die Verurteilung jeglicher kinetischer Lösungstheorie, z. B. von seiten H. L. Callendars[2]) anlangt, so sei hierzu folgendes bemerkt:

Da die Existenz der Moleküle und Atome und die kinetische Natur der Wärme infolge der Forschungen der letzten Jahre auf dem Gebiet der Kolloide und der Strahlungen der verschiedensten Art mit einer ebensolchen Sicherheit erkannt sind wie die Wellennatur des Lichtes, so sind wir unbedingt gezwungen, eine Wärmebewegung der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels anzunehmen und müssen auch weiter erwarten, dass sich die Molekularbewegung in den Erscheinungen der Diffusion, der Osmose, der Verdampfung, des Gefrierens u. s. f. äussert. Eine allgemeine kinetische Theorie der Lösungen wird also unbedingt zu fordern sein.

Wenn nun eventuell auch von manchen Gegnern die Berechtigung einer kinetischen Lösungstheorie im allgemeinen zugestanden wird, so wird vielfach geleugnet, dass der Fundamentalgrösse der kinetischen Lösungstheorie, nämlich dem osmotischen Druck, irgend welche Realität zukommt (L. Kahlenberg[3]).

Wir wollen zunächst einmal den osmotischen Druck an Hand von Fig. 1 definieren. Wir denken uns einen Zylinder mit undurchdring-

---

[1]) Man sehe die Rep. Brit. Assoc. 60 (1891), in welcher die 1890 in Leeds abgehaltene Diskussion über die osmotische Lösungstheorie wiedergegeben ist, an der sich J. H. van't Hoff, Sv. Arrhenius, W. Ostwald, W. Ramsay, F. M. Raoult, Sp. U. Pickering, H. E. Armstrong u. a. beteiligten; ferner die Erörterung, die sich an den Poyntingschen Versuch einer Lösungstheorie in Nature 55, 1896/97 knüpfte und in die H. E. Armstrong, loc. cit. S. 78, J. W. Gibbs, S. 461, F. F. Herroun, S. 252, Lord Kelvin, S. 273, J. Larmor, S. 545, O. J. Lodge, S. 150, Sp. U. Pickering, S. 223, J. H. Poynting, S. 33 und W. C. D. Whetham, S. 151 und 606 eingriffen; ebenso die Erörterung, die sich an die Versuche von L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **10**, 141—209 (1906) in Nature 74 (1906) anschloss und von H. E. Armstrong, S. 79, Earl of Berkeley, S. 54, 245, N. R. Campbell, S. 79, E. G. J. Hartley, S. 54, 245, L. Kahlenberg, S. 222 und W. C. D. Whetham, S. 54, 102, 295 geführt wurde; endlich sehe man die General Discussion on osmotic Pressure auf dem Meeting of the Faraday Society London 1907 in den Trans. Faraday Soc. **3**, S. 12—37 (1907) mit Beiträgen von Earl of Berkeley, W. A. Davis, A. Findlay, L. Kahlenberg, T. M. Lowry, H. N. Morse, T. C. Philip, J. Rhodin und W. C. D. Whetham.

[2]) Proc. Roy. Soc. A. **80**, 466 (1908).

[3]) Journ. Phys. Chem. **10**, 141 (1906); **13**, 93 (1909).

lichem Stempelkolben an seiner unteren Fläche mit einer Membran verschlossen, welche für den gelösten Stoff undurchdringlich, dagegen für das Lösungsmittel durchdringlich sein soll. In dem Zylinder befinde sich eine verdünnte Lösung, ausserhalb des Zylinders befinde sich reines Lösungsmittel gleicher Temperatur unter seinem Dampfdruck. Erfahrungsgemäss sucht dann das Lösungsmittel durch die semipermeable Membran in die Lösung zu dringen und den impermeablen Kolben zu heben. Um das Volumen der verdünnten Lösung konstant zu halten, hat man dann auf den Kolben einen gewissen Druck P auszuüben[1]. Vergrössert man den Druck P, so geht Lösungsmittel von der Lösung durch die semipermeable Membran in den Aussenraum, verkleinert man ihn, so findet das Umgekehrte statt. Der Druck P, welcher auf den Kolben, bzw. die Lösung ausgeübt werden muss, damit kein Lösungsmittel in dem einen oder anderen Sinn die Membran passiert, also Gleichgewicht vorhanden ist, heisst der osmotische Druck der betreffenden Lösung bei der gegebenen Temperatur. Dieser thermodynamisch definierte osmotische Druck P hat für jede Lösung bei jeder Temperatur einen ganz bestimmten Wert, sofern nur die Membran semipermeabel ist und reversibel arbeitet[2]. Im übrigen kann aber der Mechanismus der Membran ein beliebiger sein. Dies geht daraus hervor, dass durch Pdv die Arbeitsleistung gegeben ist, die zur isothermen und reversiblen Entfernung von dx-Molen Lösungsmittel aus der Lösung bei Bewegung des Kolbens um das Volumen dv aufgewendet werden muss[3]) und die nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik von dem Wege, auf dem die Entfernung erreicht wird, unabhängig ist (siehe weiter unten S. 189).

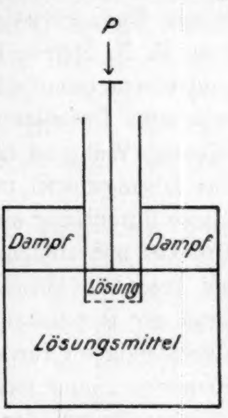


Fig. 1.

Die semipermeable Membran spielt, wie man erkennt, eine wichtige Rolle bei der Definition des osmotischen Druckes. Ein sehr radikaler Einwand gegen die osmotische Theorie der verdünnten Lösungen ist

---

[1]) Es dringt dann nur eine ganz kleine Menge Lösungsmittel in den Lösungsraum ein und ermöglicht die Einstellung des Druckes P in dem konstant bleibenden Volumen.

[2]) Es dürfen also keine einseitig verlaufenden Veränderungen in der Membran passieren, was für viele Membranen, z. B. die Ferrocyankupfermembran zutrifft.

[3]) Siehe K. Jellinek, Lehrbuch der physik. Chemie, Bd. II, S. 743. Stuttgart, F. Enke, 1915.

daher der insbesondere von L. Kahlenberg[1]) erhobene, dass es überhaupt keine semipermeable Membran gäbe und somit auch einer Lösung kein definierter osmotischer Druck zugeschrieben werden könne. Kahlenberg behauptet, dass manche Membranen zwar Unterschiede in der Permeabilität für das Lösungsmittel und den gelösten Stoff zeigen, dass aber eine völlige Undurchlässigkeit für den gelösten Stoff und gleichzeitige merkliche Durchlässigkeit für das Lösungsmittel bei keiner Membran vorkomme. Man kann nun völlige Undurchlässigkeit der experimentell verwendeten Membran für den gelösten Stoff in keinem Fall behaupten, wohl aber kann man sagen, dass eine gute Membran dieser Undurchlässigkeit praktisch sehr nahe kommt. So zeigten die von H. N. Morse[2]) verwendeten Ferrocyankupfermembranen bei 15° und einem osmotischem Druck von 12 Atm. durch 60 Tage kein nachweisbares Durchlassvermögen für Rohrzucker, wohl aber ein gutes für Wasser. Während es also sicherlich viele Membranen gibt, welche für das Lösungsmittel und den gelösten Stoff in nicht allzu verschiedenem Masse durchlässig sind und welche daher für Messungen des osmotischen Druckes unbrauchbar sind, gibt es auch ebenso sicher Membranen, die bei guter Durchlässigkeit für das Lösungsmittel nur einen sehr geringen Grad der Durchlässigkeit für den gelösten Stoff aufweisen. Die geringe Durchlässigkeit für den gelösten Stoff lässt sich durch Verbesserung der Membran immer weiter herabdrücken, wie ein Vergleich der Messungen Pfeffers[3]) mit denen von Morse[4]) oder des Earl of Berkeley[5]) lehrt. Wir sind somit berechtigt, in unseren theoretischen Betrachtungen auf den Grenzfall überzugehen und eine für den gelösten Stoff vollkommen undurchlässige, d. h. eine wirklich semipermeable Membran für unsere Überlegungen anzunehmen[6]). Wir tun dies mit demselben Recht, mit dem wir die Arbeitsleistung bei der Expansion eines idealen Gases durch Betrachtung des Vorganges in einem Stempel mit reibungs-

[1]) Journ. Phys. Chem. **10**, 141 (1906); **13**, 93 (1909). Siehe auch E. Cohen und J. W. Commelin, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 1 (1908); A. v. Antropoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 721 (1911); ferner C. F. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 658 (1913).

[2]) Amer. Chem. Journ. **45**, 558 (1911).

[3]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig, Engelmann 1877.

[4]) H. N. Morse und Mitarbeiter, Publikationen in Amer. Chem. Journ. von Bd. **26**, (1901) ab.

[5]) Lord Berkeley und F. G. J. Hartley, Phil. Trans. A. **206**, 481 (1906); **209**, 177, 319 (1909). Proc. Roy. Soc. A. **82**, 271 (1909).

[6]) Es sei darauf hingewiesen, dass die vollkommensten semipermeablen Membranen die Grenzschichten zwischen einer flüssigen Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes und ihrem Dampf bezw. dem festen Lösungsmittel sind (siehe weiter unten).

losem Kolben berechnen. Auch dort ist die Reibungslosigkeit der aus dem Experiment sich ergebende Grenzfall[1]). Die experimentell gefundenen Werte des osmotischen Druckes einer Lösung werden sich dem Grenzwert, der mit einer idealen semipermeablen Membran erhalten werden würde, nach dem Grad der Vollkommenheit der Membran nähern.

Rein thermodynamische Betrachtungen, die van 't Hoff anstellte[2]), zeigen, dass dieser osmotische Druck mit der Dampfdruckverminderung, der Siedepunktserhöhung und der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung verknüpft ist und durch deren Messung auf indirektem Wege mit beträchtlich grösserer Genauigkeit festgestellt werden kann, als auf direktem Wege. Die direkt und indirekt gemessenen Werte des osmotischen Druckes stimmen innerhalb der Beobachtungsfehler überein. Durch direkte und indirekte Messungen des osmotischen Druckes ist ferner die Gültigkeit des van 't Hoffschen Gesetzes $Pv = nRT$ rein empirisch über jeden Zweifel sichergestellt.

Es möge hier gleich darauf hingewiesen werden, dass es streng genommen nur Sinn hat, von dem osmotischen Druck zu sprechen, der sich bei Berührung einer Lösung mit ihrem Lösungsmittel durch eine semipermeable Membran einstellt. An dem Zustandekommen dieses osmotischen Druckes sind sicherlich sowohl Lösungsmittel als gelöster Stoff beteiligt[3]). In einer isolierten Lösung existiert kein osmotischer Druck. Wenn man dennoch kurz von dem osmotischen Druck einer Lösung spricht, meint man stets denjenigen, der sich bei Berührung mit dem reinen Lösungsmittel durch eine ideale semipermeable Membran einstellt.

Man spricht endlich bei verdünnten Lösungen auch kurz von dem osmotischen Druck eines gelösten Stoffes bei gegebener Temperatur und gegebener Konzentration. Man kann dies deswegen tun, weil bei verdünnten Lösungen der osmotische Druck bei gegebener Temperatur und gegebener Konzentration des gelösten Stoffes in den verschiedensten

[1]) Auch wenn man den theoretischen Betrachtungen statt einer idealen semipermeablen Membran eine solche von der äusserst geringen Permeabilität der Morseschen zugrunde legte, so würden nur Fehler entstehen, die unterhalb der Beobachtungsfehler der Messungen an Lösungen liegen. Theoretische Betrachtungen, welche von Grenzfällen ausgehen, die aus wirklichen Naturvorgängen extrapoliert sind, führen stets wieder zu Grenzfällen wirklicher Naturvorgänge. Für theoretische Betrachtungen gänzlich fiktiver Vorgänge gilt dies jedoch nicht. Vgl. hierzu auch W. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl. S. 100.

[2]) Siehe z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physik. Chemie, Bd. II, S. 747, 780, 815.

[3]) Siehe L. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 23 (1890); Berl. Ber. 1891, II, 993; weiter J. H. van 't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 175 (1890); 9, 477 (1892).

Lösungsmitteln sich als gleich ergibt. Auch hier ist stets der Druck gemeint, der sich bei Berührung von Lösung und Lösungsmittel durch eine ideale semipermeable Membran einstellt. Er kommt auch in verdünnten Lösungen, wie in solchen jeglicher Konzentration, natürlich nur durch gleichzeitige Wirkung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel zustande.

Dass nun weiter der osmotische Druck zur Bewegung der Moleküle des gelösten Stoffes in irgend einer Beziehung stehen muss, erkennt man aus einer zweiten Definition des osmotischen Druckes.

Haben wir nämlich wieder das unter seinem Dampfdruck stehende reine Lösungsmittel durch eine semipermeable Membran in Berührung mit der in einem Zylinder befindlichen Lösung (Fig. 2), denken wir uns weiter alle die Lösung begrenzenden Zylinderwandungen fest, jedoch die semipermeable Membran als Stempel eines Kolbens **beweglich** eingerichtet, so können wir den osmotischen Druck der Lösung auch definieren als denjenigen Druck, der auf die Membran ausgeübt werden muss, damit keine Bewegung derselben eintritt, d. h. also auch kein Lösungsmittel in einem oder anderem Sinne sich durch die Membran bewegt und somit Gleichgewicht vorhanden ist. Der osmotische Druck einer Lösung muss sich nach der ersten Definition (Fig. 1) und nach der zweiten Definition (Fig. 2) als numerisch gleich ergeben. Da in beiden Fällen ein und dieselbe Lösung mit ihrem reinen Lösungsmittel (bei ruhender Membran) im Gleichgewicht steht, muss die Lösung auch beidemal sich in demselben Zustand befinden. Sie steht in beiden Fällen unter dem gleichen hydrostatischen Druck. Entfernt man in beiden Fällen isotherm und reversibel dx - Mole des Lösungsmittels aus der Lösung, so ist das erstemal eine Arbeit von $P_1 dv$ und das zweitemal von $P_2 dv$ nötig. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik müssen diese Arbeiten und somit auch die beiden Gleichgewichtsdrucke P_1 und P_2 numerisch gleich sein.

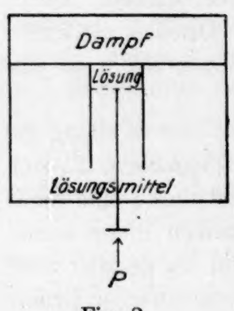


Fig. 2.

Auf dem semipermeablen Stempel von Fig. 2 müssen nun die sich bewegenden Moleküle des gelösten Stoffes, da sie durch die Membran nicht hindurch können, einen einseitigen Druck ausüben. Soviel ist schon aus einer allgemeinen Betrachtung sicher, dass die Grösse des osmotischen Druckes in irgend einer Beziehung zu der Grösse des von den Molekülen des gelösten Stoffes infolge seiner Wärmebewegung ausgeübten Druckes stehen muss.

2. Während die Angriffe auf eine kinetische Theorie der Lösungen im allgemeinen und auf den osmotischen Druck noch relativ schwache sind, wendet sich die stärkste Opposition gegen die bisher vorgebrachten speziellen Lösungstheorien[1]). Hören wir, was hierüber A. Findlay in seiner schönen Monographie über „den osmotischen Druck" (Dresden, Th. Steinkopf 1914, S. 82 u. 83) sagt: „Als van 't Hoff durch mathematische Herleitung der Gesetze des osmotischen Druckes fand, dass dieser bei verdünnten Lösungen gleich dem Gasdruck ist, welchen der gelöste Stoff in Dampfform bei einem Volumen gleich dem der Lösung ausüben würde, erschien ihm die Erklärung des osmotischen Druckes durch Zusammenprall der Moleküle plausibel. Van 't Hoff interessierte sich indessen hauptsächlich für die quantitativen Beziehungen und legte keinen Nachdruck auf die (kinetische oder andersartige) Deutung des Druckes, welcher mittels einer halbdurchlässigen Membran hervorgebracht werden kann. Indessen wurde die Erklärung durch Zusammenprall zweifellos von einer Anzahl Chemiker angenommen und findet auch jetzt noch bei einigen Beifall." „Die Erklärung war wegen ihrer Einfachheit besonders anziehend und aus diesem Grunde wird sie bei der elementaren Darlegung des osmotischen Druckes noch vielfach gebraucht. Zweifellos ist grösstenteils demselben Umstande die Langlebigkeit der Zusammenpralltheorie zuzuschreiben." „Die Zusammenprall- oder Gasdrucktheorie ist indessen von Anfang an heftigen Angriffen ausgesetzt gewesen, und da es nicht möglich war, mit ihr die osmotischen Drucke konzentrierter Lösungen zu erklären, so ist sie allgemein verlassen worden. Jedoch ist es durchaus nicht unmöglich, dass sie eines Tages wieder aufleben wird."

Dieser Pessimismus betreffs der bisher vorliegenden kinetischen Erklärungsversuche der Erscheinungen in verdünnten Lösungen ist gewiss nicht unberechtigt, wenn man einen Blick auf die bei Gelegenheit des osmotischen Druckes in den einschlägigen Lehrbüchern vorgebrachten kinetischen Deutungen wirft. Es seien nur die beiden illustren Lehrbücher von Nernst und Ostwald als typische Beispiele erwähnt. Nernst[2]) erklärt die Messung des osmotischen Druckes mit der durch

[1]) Ausser der in Anm. 1, S. 170 genannten Literatur siehe noch insbesondere L. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 23 (1890); J. J. van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie, **15**, 457 (1894); **18**, 245 (1895); **19**, 318 (1896); sowie dessen Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential; G. Fitzgerald, Nature **62**, 524 (1900), L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **5**, 339 (1901); **10**, 141 (1906); J. Traube, Phil. Mag. (6), **8**, 904 (1904) und Edw. W. Washburn, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 547 (1910).

[2]) Theoretische Chemie, 7. Aufl. S. 129, Stuttgart, F. Enke, 1913.

Fig. 3 veranschaulichten bekannten Pfefferschen Versuchsanordnung[1]) folgendermassen:

Durch die Niederschlagsmembran „werden die Zuckermoleküle am Austreten gehindert, nicht aber die Wassermoleküle am Passieren der Zellwand. Die Folge davon ist die oben beschriebene[2]) Druckwirkung auf die Membran; da letztere aber nicht nachgeben kann, weil sie in die widerstandsfähige Tonzelle eingelagert ist, so wird nach dem Prinzip von Aktion und Reaktion umgekehrt ein Zug auf die Lösung ausgeübt werden, der sie von der Membran hinwegzutreiben sucht. Diesem Zuge kann Folge geleistet werden, indem die Lösung in dem Steigrohr unter gleichzeitigem Eindringen von Wasser emporsteigt, und zwar wird die Steighöhe so gross werden, bis der hierdurch geweckte hydrostatische Gegendruck das weitere Eindringen von Wasser hindert. Dieser hydrostatische Gegendruck ist natürlich, nachdem Gleichgewicht eingetreten, gleich dem osmotischen Druck der Lösung."

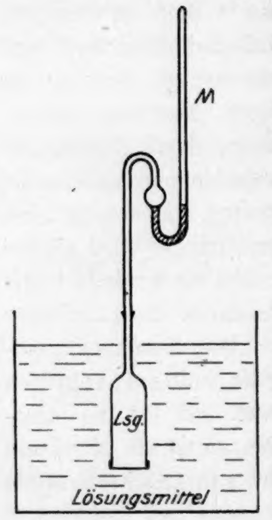


Fig. 3.

Aus den obigen Ausführungen ist in keiner Weise kinetisch ersichtlich, wieso der von den Zuckermolekülen auf die Membran ausgeübte Druck jemals Wasser in die Zelle zu treiben vermag. Ebensowenig ist daraus zu erkennen, wieso der sich einstellende hydrostatische Gleichgewichtsdruck, d. h. der osmotische Druck numerisch gleich dem von den Zuckermolekülen auf die Membran ausgeübten Druck sein soll. Mit diesem letzteren identifiziert nämlich Nernst S. 128 seines Lehrbuches den osmotischen Druck.

Ostwald[3]) erläutert die Pfefferschen Versuche durch die folgenden Ausführungen: „Aus den Versuchen Pfeffers folgt zunächst rein experimentell, dass bei der Scheidung einer Lösung von reinem Wasser durch eine Scheidewand, welche zwar Wasser mit relativer Leichtigkeit, nicht aber den gelösten Stoff durchtreten lässt, sich ein Druck entwickelt,

[1]) Mit Quecksilber-Luftmanometer *M* versehene und mit Rohrzuckerlösung gefüllte Tonzelle mit eingelagerter Ferrocyankupfermembran. Die Tonzelle taucht in reines Wasser.

[2]) Durch Anprall der Zuckermoleküle hervorgerufene.

[3]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. I, 2. Aufl. S. 660. Leipzig, W. Engelmann 1903.

welcher von der Natur des Wassers und der Temperatur abhängig ist und der Konzentration proportional wächst. Es ist zunächst kein Zweifel, dass die Ursache des Druckes in dem gelösten Stoff zu suchen ist, denn das Wasser kann, da es die Membran ohne jede Schwierigkeit durchdringt, keinen dauernden Druck ausüben. Auch der Umstand, dass der Druck proportional der Konzentration des gelösten Stoffes zunimmt, ist ein Beweis dafür, dass beide ursächlich verbunden sind, der Druck also vom gelösten Stoffe herrührt.

Die Scheidewand ist nicht die Ursache des Druckes, sondern die Bedingung, dass dieselbe sichtbar und messbar wird. Denn bei den oben beschriebenen Versuchen ist zunächst der Aussendruck der Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb der Zelle gleich. Dieser Zustand kann aber nicht bestehen. Die Zelle verhält sich, als sei in ihrem Innern ein partielles Vakuum für Wasser vorhanden, dieses strömt hinein und bedingt, wenn man keinen Gegendruck sich entwickeln lässt, eine fortdauernde Bewegung, welche erst aufhören kann, wenn der Inhalt der Zelle der Umgebung gleich, d. h. reines Wasser geworden ist. Ein Gleichgewicht ist nur möglich, wenn innen und aussen ein entsprechend verschiedener Druck herrscht. Der erste Teil der Erscheinung tritt jederzeit ein, wenn man auch ohne Scheidewand eine Lösung und reines Wasser aneinandergrenzen lässt; es erfolgt eine Bewegung des gelösten Stoffes in das Wasser hinein, die nicht früher aufhört, als bis sich der Stoff gleichförmig verteilt hat. Damit aber eine solche Bewegung stattfinden kann, muss eine entsprechende Ursache oder Kraft vorhanden sein, die in den Teilchen des gelösten Stoffes liegt. Dieselbe gelangt zur Anschauung, wenn man durch die Zellmembran die Teilchen in ihrer Bewegung in der Richtung der Kraft hindert, sie ist aber auch ohne die Membran vorhanden, da sonst die Teilchen sich nicht zu bewegen Anlass hätten."

Auch hier ist durchaus nicht zu erkennen, wieso der Druck der Zuckermoleküle auf die Membran das Wasser bei den Pfefferschen Versuchen veranlassen kann, in die Zelle einzudringen.

Nicht nur derartige qualitative kinetische Deutungsversuche der osmotischen Erscheinungen, sondern auch exaktere quantitative sind berechtigten Einwänden ausgesetzt. Die bisherigen genauer durchgeführten kinetischen Lösungstheorien basieren alle auf der van der Waalsschen Theorie der komprimierten Gase bzw. Flüssigkeiten. Diese Theorie betrachtet nun einerseits die Moleküle aller Stoffe als vollkommen elastische, harte Kugeln und nimmt ferner an, dass die molekularen Anziehungskräfte noch auf Entfernungen merklich wirksam sind, die

als gross gegenüber dem Moleküldurchmesser erscheinen. Nun sind sicherlich diese beiden Grundannahmen der van der Waalsschen Theorie nicht richtig, also jede auf ihnen basierende Theorie berechtigter Kritik ausgesetzt. Jedoch lässt sich mit den van der Waalsschen Annahmen, wie die Theorie komprimierter Gase lehrt, ein bis zu einem gewissen Grade annäherndes kinetisches Bild von dem Verhalten stark zusammengedrückter Gase und von Flüssigkeiten gewinnen. Man wird daher erwarten können, bei Zugrundelegung der van der Waalsschen Anschauungen auch für die verdünnten Lösungen eine kinetische Theorie zu erhalten, die denselben Annäherungsgrad an die Wirklicheit zeigt und ein in sich logisches, widerspruchsfreies Bild vom Zustandekommen des osmotischen Druckes, des Verdampfens und Gefrierens, der Diffusion in verdünnten Lösungen usf. bietet.

3. Nimmt man mit van der Waals an, dass die Moleküle der gasförmigen Stoffe vollkommen elastische, harte Kugeln sind, und dass ferner in einem gegebenen Zeitmoment die Zahl der im Zusammenstoss begriffenen Moleküle einer gegebenen Menge eines Gases noch genügend klein gegenüber der Gesamtzahl der Moleküle ist, so ergibt bekanntlich die Berücksichtigung des Eigenvolumens der Moleküle bei den kinetischen Betrachtungen eine Volumkorrektion b für die Zustandsgleichung $pv = RT$, so dass diese zu:

$$p(v - b) = RT \tag{1}$$

wird. In dieser für 1 Mol gültigen Gleichung bedeutet bekanntlich p den äusseren Druck, v das von dem komprimierten Gase eingenommene Volumen, b das Vierfache des von den Molekülen des gasförmigen Stoffes in Wirklichkeit erfüllten Raumes, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur[1]). Für sehr stark komprimierte Gase und für Flüssigkeiten muss die Volumkorrektion noch abgeändert werden[2]), doch können wir für unsere annähernden Betrachtungen bei der oben gegebenen Gleichung bleiben.

Aus der weiteren van der Waalsschen Annahme, dass die Moleküle eines Gases oder einer Flüssigkeit anziehende Kräfte aufeinander ausüben, die in der Richtung der Verbindungslinie zweier Molekülzentra wirken und in ihrer Grösse nur von deren Entfernung abhängen, sowie aus der weiteren bereits erwähnten Annahme, dass diese molekularen Anziehungskräfte noch in gegen den Moleküldurchmesser grossen

[1]) Siehe die Ableitung bei K. Jellinek, Lehrbuch, Bd. I, S. 365f.
[2]) Siehe ebenda, Bd. II, S. 114f.

Entfernungen merklich sind, folgt als weitere Umgestaltung der Zustandsgleichung (1) die folgende Form:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \tag{2}$$

Hier bedeutet a eine für die Grösse der anziehenden Molekularkräfte charakteristische Konstante bzw. $\frac{a}{v^2}$ eine Grösse, die zu dem äusseren Druck p addiert, den im Innern des komprimierten Gases oder der Flüssigkeit herrschenden Druck, den sogenannten thermischen Druck p_w ergibt. Nach der van der Waalsschen Theorie steigt der Druck eines Gases oder einer Flüssigkeit von seinem Wert p an der Grenzfläche beim Fortschreiten durch eine sehr dünne Oberflächenschicht bis zu dem allenthalben im Innern des fluiden Stoffes herrschenden Wert $p + \frac{a}{v^2} = p_w$ an. Während im Innern der fluiden Stoffmasse die einzelnen Moleküle sich so bewegen, als ob die von den umgebenden Molekülen ausgeübten sich im Durchschnitt aufhebenden Anziehungskräfte gar nicht vorhanden wären, werden die Moleküle in der Oberflächenschicht durch die hier nicht kompensierten Anziehungskräfte der umgebenden Moleküle zur Rückkehr in das Stoffinnere veranlasst[1]).

Bedenkt man, dass $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$ der thermische Druck p_w im Innern der fluiden Stoffmasse ist, so kann man (2) aufschreiben:

$$p_w = \frac{RT}{v - b}. \tag{2a}$$

Für N-Mole lautet die Gleichung dann:

$$p_w = \frac{NRT}{v - b}, \tag{2b}$$

wo v das Volumen der N-Mole und b die auf N-Mole bezogene Volumkorrektur ist.

Unter Zugrundelegung der van der Waalsschen Anschauungen hat man sich nun auch für verdünnte Lösungen vorzustellen, dass die Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels sich wie Gasmoleküle bewegen, da die van der Waalsschen Anziehungskräfte, welche die in der Lösung vorkommenden Moleküle auf die gleichartigen und andersartigen ausüben, im Innern der verdünnten Lösung sich aufheben. Die Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels be-

[1]) Ein bestimmter Bruchteil vermag allerdings die Grenzschicht zu passieren, d. h. zu verdampfen.

wegen sich nach den van der Waalsschen Anschauungen aber nur auf sehr kurzen Strecken frei und geradlinig und erleiden in der Zeiteinheit ausserordentlich viel Zusammenstösse. Die Moleküle des verdünnt gelösten Stoffes bewegen sich also nicht etwa, wie vielfach irrtümlich von Gegnern der kinetischen Deutung, aber nicht von Anhängern der kinetischen Theorie angenommen wurde, in dem zur Verfügung stehenden Volumen wie die Moleküle eines verdünnten Gases, dem dieses Volumen frei zur Verfügung steht[1]), sondern ihre Bewegung ist eine solche, wie sie die Moleküle eines stark komprimierten Gases nach van der Waals aufweisen. Die gleiche Bewegungsart zeigen die Lösungsmittelmoleküle.

Besonders ist noch hervorzuheben, dass auch die kinetische Theorie der Lösungen van der Waalssche Anziehungskräfte zwischen den gelösten Molekülen und denen des Lösungsmittels annehmen muss. Diese van der Waalsschen Anziehungskräfte sind, wie bereits mehrfach erwähnt, nach allen Richtungen gleichmässig wirkende Kräfte, deren Wirkungsbereich gross gegen molekulare Dimensionen ist. Wenn sie sich auch im Innern der verdünnten Lösung allseitig aufheben werden, so werden sie sich doch in der Oberflächenschicht, z. B. beim Verdampfen und beim Gefrieren äussern. Wollen nämlich die Lösungsmittelmoleküle, wie bereits vorausgreifend gesagt sei, die Grenzschicht zum Übertritt in die Dampfphase oder in die feste Phase passieren, so müssen sie die Anziehungskräfte des übrigen Lösungsmittels und des gelösten Stoffes überwinden. Die kinetische Theorie der verdünnten Lösungen setzt also keineswegs eine völlige Indifferenz zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel voraus.

4. Wir wollen nun versuchen, das Zustandekommen des osmotischen Druckes bei der Pfefferschen Versuchsanordnung (Fig. 3) zunächst qualitativ kinetisch zu deuten. Für eine solche Deutung ist nun eine analoge Versuchsanordnung für die Gasdiffusion, auf die W. Ramsay[2]) mit Nachdruck hingewiesen hat, von der grössten Bedeutung.

Auch Gase können wie Flüssigkeiten durch Membranen hindurchdiffundieren und auch bei Gasen zeigt sich meistens eine verschiedene Diffusionsfähigkeit durch dieselbe Membran, bzw. es sind Membranen bekannt, die ein Gas leicht durchlassen, während sie für das andere undurchdringlich sind. So ist Palladium bei 300° leicht für Wasserstoff passierbar, nicht aber für Stickstoff.

---

[1]) Auch G. Jaeger, Wien. Ber. (IIa) **122**, 79 (1913) verfällt in diesen Irrtum.

[2]) Phil. Mag. [5] **38**, 206 (1894).

Eine Palladiumbirne P sei durch ein angekittetes Glasrohr G mit einem geschlossenen Manometer M in Verbindung. Wir stellen uns vor, dass die Palladiumbirne zwecks raschen Passierens von Wasserstoff auf einer Temperatur von 300° (z. B. elektrisch) gehalten werde, dass sie jedoch noch vorläufig von einer für Gase undurchdringlichen Porzellankappe umhüllt sei. Die Palladiumbirne sei mit einem Gemisch von wenig Stickstoff und viel Wasserstoff angefüllt und die Summe der Partialdrucke p_{N_2} und p_{H_2} betrage gerade 1 Atm. Wir leiten dann durch ein äusseres Gefäss, in dem die Palladiumbirne gasdicht befestigt ist, Wasserstoff von 1 Atm. Druck hindurch. Wir haben dann eine Versuchsanordnung, die der von Fig. 3 völlig analog ist. Der innerhalb des Osmometers befindlichen Lösung entspricht die Mischung von Stickstoff und Wasserstoff, die als eine Lösung von Stickstoff in Wasserstoff angesehen werden kann, dem ausserhalb des Osmometers befindlichen reinen Lösungsmittel der reine Wasserstoff. In beiden Fällen haben wir eine semipermeable Membran und in beiden Fällen befinden sich die Lösung und das Lösungsmittel zu Beginn des Versuches unter dem gleichen Druck von 1 Atm. Entfernt man nun die Porzellankappe von der Palladiumbirne, so herrscht bezüglich des Wasserstoffs Ungleichgewicht zu beiden Seiten der Membran. Der Wasserstoffdruck innerhalb der Birne ist um die Grösse p_{N_2} kleiner als 1 Atm.

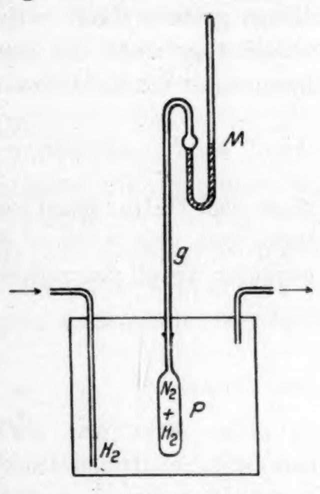


Fig. 4.

Dies wird zur Folge haben, dass Wasserstoff so lange in die Palladiumbirne eindringt, bis auch in ihr der äussere Wasserstoffdruck von 1 Atm. erreicht ist, erst dann ist das Gleichgewicht für Wasserstoff zu beiden Seiten der Membran vorhanden. Die Folge dieses Eindringens von Wasserstoff in die Birne wird sein, dass das Manometer gegen aussen einen Überdruck zeigt, der gerade die Grösse p_{N_2}, d. h. die Grösse des Stickstoffpartialdruckes hat. Der Überdruck in Fig. 4 entspricht dem osmotischen Druck bei Fig. 3. Ob die Analogie zwischen dem eindringenden Wasserstoff bzw. Wasser eine mehr als äusserliche ist, d. h. ob in beiden Fällen eine zu beiden Seiten der Membran ungleiche Druckgrösse die Ursache des Eindringens ist, wollen wir nunmehr näher untersuchen.

5. Zu diesem Zwecke betrachten wir die Verhältnisse, wie sie erstens

in einer Mischung eines idealen Gases mit sehr wenig von einem zweiten Gase, zweitens in einer Mischung eines komprimierten Gases mit sehr wenig von einem zweiten Gase, und endlich drittens in einer Mischung einer Flüssigkeit mit sehr wenig eines festen in ihr löslichen Stoffes vorliegen. Wir wollen in allen drei Fällen annehmen, dass die Stoffe sich in Gefässen mit gänzlich impermeablen Wänden befinden.

In der idealen Gasmischung von dem kleinen Druck p (z. B. 1 Atm.), von dem Volumen v und der Temperatur T mögen N (z. B. 1) Mole des einen, in sehr starkem Überschuss befindlichen Gases (des Lösungsmittels) und n (z. B. $^1/_{1000}$) Mole des zweiten, in ganz kleiner Menge gelösten Gases vorhanden sein. Stellt man sich die beiden Gase zunächst getrennt bei dem Druck p und der Temperatur T vor, so nehmen sie die Volumina v_I und v_{II} ein, wobei gilt:

$$v_I = \frac{NRT}{p} \quad \text{und} \quad v_{II} = \frac{nRT}{p}.$$

Nach dem Daltonschen Gesetz der Additivität der Partialdrucke idealer Gase, nach dem in einer Mischung zweier idealer Gase sich jedes so benimmt, als ob das andere nicht vorhanden wäre, gilt weiter:

$$v = \frac{(N+n)RT}{p}$$

und somit:

$$v_I + v_{II} = v.$$

In einer Mischung zweier idealer Gase setzt sich das Volumen v bei dem Druck p additiv aus den Volumina v_I und v_{II} der beiden Komponenten bei dem gleichen Druck p zusammen. Die Partialdrucke der beiden Komponenten sind p_I und p_{II}:

$$p_I = \frac{NRT}{v} \quad \text{und} \quad p_{II} = \frac{nRT}{v}.$$

Der gesamte Druck in der Gasmischung ist endlich:

$$p = p_I + p_{II} = \frac{(N+n)RT}{v}.$$

In der zweiten Gasmischung von dem starken Druck p (z. B. 1000 Atm.), dem Volumen v und der Temperatur T mögen wieder N (z. B. 1) Mole des ersten lösenden Gases und n (z. B. $^1/_{1000}$) Mole des zweiten gelösten Gases vorhanden sein. Denken wir uns zunächst wieder die beiden Gase getrennt bei dem grossen Druck p und der Temperatur T, so nehmen sie die Volumina v_I und v_{II} ein. Wir nehmen nun als charakteristisch für eine **stark verdünnte** Lösung

eines zweiten Gases in einem stark komprimierten ersten Gase an, dass die Volumina $v_{\rm I}$ und $v_{\rm II}$ der beiden Komponenten sich additiv zu dem Volumen v der Lösung genau so wie bei einer verdünnten Lösung zweier idealer Gase zusammensetzen. Wir werden diesen Satz als eine Fundamentalhypothese für die kinetische Theorie jeder verdünnten fluiden Lösung erkennen[1]).

Die Moleküle des gelösten Gases und ebenso die des lösenden Gases bewegen sich nach den van der Waalsschen Anschauungen im Innern des zur Verfügung stehenden Raumes so, als ob keine van der Waalsschen Anziehungskräfte vorhanden wären. Dagegen behindern sich die Moleküle der beiden Gase infolge ihres Eigenvolumens. Es steht ihnen nicht das gesamte Volumen v der Gaslösung, sondern nur der Raum $v - b$ zur Verfügung, wenn b die durch beide Molekülsorten bedingte Volumkorrektion ist[2]). Diese Volumkorrektion wollen wir jetzt etwas näher betrachten.

Wir führen als zweite für eine verdünnte fluide Lösung charakteristische Fundamentalhypothese die folgende ein, dass nämlich die Volumkorrektionsgrösse b der Lösung (Vierfaches des Eigenvolumens der in ihr enthaltenen Moleküle) sich additiv aus den Volumkorrektionsgrössen (Vierfaches der Eigenvolumina) der in ihr enthaltenen Komponenten zusammensetzt. Es soll also gelten:

$$b = b_L + b_G, \tag{3}$$

wo b die Volumkorrektion für das Volumen v der verdünnten Lösung, b_L die Volumkorrektion für das in v enthaltene Lösungsmittel und b_G die Volumkorrektion für den in v gelösten Stoff ist.

Für die Grösse b_L können wir leicht einen Ausdruck einführen. Denken wir uns das Volumen v der Lösung nur von reinem Lösungsmittel bei dem Druck p und der Temperatur T erfüllt, so seien N' Mole des Lösungsmittels darin und die Volumkorrektion betrage b' Sie beträgt somit für ein Mol $\frac{b'}{N'}$, und für N Mole Lösungsmittel, die

[1]) Ob experimentelle Bestätigungen dieses Fundamentalgesetzes für verdünnte Lösungen eines Gases in einem anderen stark komprimierten vorliegen, ist dem Verfasser nicht bekannt. Doch ist die Richtigkeit des Fundamentalgesetzes für Gasmischungen nach Analogie mit verdünnten flüssigen Lösungen sehr wahrscheinlich (siehe weiter unten).

[2]) Die Volumkorrektion b bezieht sich oben also nicht auf 1 Mol, sondern auf das Volumen v der Gasmischung.

in dem Volumen v der verdünnten Lösung vorhanden sind, $\frac{b'}{N'}\cdot N$. Wir erhalten somit den Ausdruck:

$$b_L = \frac{b'}{N'}\cdot N. \tag{4}$$

Die Grösse b_G für den gelösten Stoff können wir vermöge unserer ersten Fundamentalhypothese (S. 183) als Differenz zwischen dem Volumen v_G des in v gelösten Gases im reinen Zustand und seinem wirklich freien Spielraum s_G, also nach der Gleichung:

$$b_G = v_G - s_G \tag{5}$$

berechnen. Nach unserer ersten Fundamentalhypothese gilt für v_G:

$$v_G + \frac{v}{N'}N = v, \tag{6}$$

da $\frac{v}{N'}$ das Volumen von 1 Mol reinem Lösungsmittel und somit $\frac{v}{N'}\cdot N$ das Volumen der in der verdünnten Lösung enthaltenen Lösungsmittelmenge ist. Aus Gleichung (6) folgt für v_G:

$$v_G = v\left(1 - \frac{N}{N'}\right) = v\left(\frac{N' - N}{N'}\right). \tag{7}$$

Den wirklich freien Spielraum s_G des gelösten Stoffes können wir berechnen, wenn wir uns das Volumen v der verdünnten Lösung ganz von reinem gelösten Stoff bei dem Druck p und der Temperatur T erfüllt denken. Es seien dann N'' Mole des gelösten Stoffes in v vorhanden und b'' sei die Volumkorrektion. Dann ist der freie Spielraum für 1 Mol reinen gelösten Stoffes $\frac{(v - b'')}{N''}$ und somit die Grösse s_G von Gleichung (5):

$$s_G = \frac{n(v - b'')}{N''}. \tag{8}$$

Die Grösse s_G ist nun neben der Grösse v_G [Gleichung (7)] klein[1]), sie kann neben v_G als Korrektion betrachtet werden. Wir begehen dann für Korrektionszwecke keinen grossen Fehler, wenn wir den freien Spielraum von 1 Mol des reinen gelösten Stoffes gleich dem freien Spielraum von 1 Mol des reinen Lösungsmittels setzen, also statt (8) schreiben:

[1]) In Gleichung (7) kommt nur eine kleine Grösse $\frac{N' - N}{N'}$, in Gleichung (8) dagegen das Produkt zweier kleiner Grössen n und $(v - b'')$ vor.

$$s_G = \frac{n(v - b')}{N'}. \tag{9}$$

Das Einsetzen der Gleichung (7) und (9) in Gleichung (5) ergibt dann:

$$b_G = v\left(\frac{N' - N}{N'}\right) - \frac{n(v - b')}{N'}, \tag{10}$$

und endlich das Einsetzen von Gleichung (4) und (10) in Gleichung (3):

$$b = \frac{b'}{N'} N + v\left(\frac{N' - N}{N'}\right) - \frac{n(v - b')}{N'}. \tag{11}$$

Die Gleichung (11) können wir noch in der Weise umformen, dass wir die auf das reine Lösungsmittel bezüglichen Grössen N' und b' auf eine Seite schaffen. Wir erhalten so:

$$N'b = b'N + v(N' - N) - n(v - b'),$$

$$N'(b - v) = -v(N + n) + b'(N + n) = (N + n)(b' - v),$$

$$\frac{N'}{(v - b')} = \frac{N + n}{(v - b)}. \tag{12}$$

Multiplizieren wir endlich noch Gleichung (12) mit RT, so erhalten wir die sehr wichtige Gleichung:

$$\frac{N'RT}{(v - b')} = \frac{(N + n)RT}{(v - b)}. \tag{13}$$

Wenn wir Gleichung (13) mit Gleichung (2b) vergleichen, so erkennen wir, dass die Grösse $\frac{N'RT}{(v - b')}$ nichts anderes als der thermische Druck des reinen Lösungsmittels und $\frac{(N + n)RT}{(v - b)}$ der thermische Druck der verdünnten Lösung ist. Aus unseren Fundamentalhypothesen ist also mit Notwendigkeit der Satz abzuleiten, dass der thermische Druck in einem reinen komprimierten Gas durch Auflösen einer kleinen Menge eines zweiten Gases bei konstant bleibendem äusseren Druck nicht geändert wird, oder dass mit anderen Worten der thermische Druck in dem reinen Lösungsmittel von der Temperatur T und dem äusseren Druck p und der verdünnten Lösung bei gleicher Temperatur T und gleichem äusseren Druck p gleich ist.

Der Partialdruck des Lösungsmittels in der Lösung ist:

$$p_{\text{I}} = \frac{N.RT}{(v - b)},$$

der des gelösten Gases: $p_{\text{II}} = \frac{n.RT}{(v - b)}$

und der gesamte thermische Druck in der Lösung:

$$p_w = p_{\rm I} + p_{\rm II} = \frac{N.RT}{(v-b)} + \frac{n.RT}{(v-b)} = \frac{(N+n)RT}{(v-b)}.$$

Gehen wir nun zu der verdünnten Lösung eines festen kristallisierten Stoffes in einem flüssigen Lösungsmittel über und setzen wir nur solche Fälle voraus, in denen keine chemische Einwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff stattfindet, so wird uns eine völlige Analogie zwischen der verdünnten flüssigen Lösung und zwischen einer unter starkem Druck stehenden verdünnten Gaslösung (bzw. -mischung) plausibel erscheinen. Nach unseren Anschauungen über den fluiden Zustand besteht zwischen einem verdichteten Gas und einer Flüssigkeit kein irgendwie wesentlicher Unterschied. Es kann uns daher die Analogie zwischen dem gasförmigen und flüssigen Lösungsmittel nicht wundernehmen. Es mögen sich in der verdünnten flüssigen Lösung unter dem äusseren Druck p, dem Volumen v und der Temperatur T wieder N (z. B. 1) Mole des Lösungsmittels und n Mole (z. B. $^1/_{1000}$) des gelösten Stoffes befinden. Denken wir uns Lösungsmittel und gelösten Stoff zunächst getrennt, so mögen sie die Volumina v_L und v_F einnehmen. Auch bei stark verdünnten flüssigen Lösungen werden wir als fundamentalen, durch die Erfahrung bestätigten Satz den folgenden zu betrachten haben, dass die Volumina von Lösungsmittel und gelöstem festen Stoff sich additiv zu dem Volumen der stark verdünnten Lösung zusammensetzen. Die Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes werden sich auch jetzt so bewegen, als ob im Innern der Lösung keine van der Waalsschen Anziehungskräfte vorhanden wären, sich jedoch infolge ihres Eigenvolumens in der Bewegung hindern. Die Volumkorrektion b für das Volumen v der verdünnten Lösung wird sich auch jetzt wieder additiv aus den Volumkorrektionen von reinem Lösungsmittel (b_L) und reinem gelösten Stoff (b_F) zusammensetzen, und es wird die Gleichung gelten

$$b = b_L + b_F. \tag{3a}$$

Für die Grösse b können wir wieder analog Gleichung (3) den Ausdruck:

$$b_L = \frac{b'}{N'} N \tag{4a}$$

einführen, wo N' die Zahl der Mole des reinen Lösungsmittels im Volumen v und b' dio zugehörige Volumkorrektion ist.

Die Volumkorrektion b_F lässt sich wieder als Differenz aus v_F, dem

Volumen des in v gelösten festen Stoffes, in **reinem** Zustand und seinem wirklich freien Spielraum s_F auffassen:

$$b_F = v_F - s_F, \tag{5a}$$

wo dann wieder für v_F der Ausdruck:

$$v_F = v\left(\frac{N' - N}{N'}\right), \tag{7a}$$

und für s_F mit genügender Annäherung der Ausdruck:

$$s_F = \frac{n(v - b')}{N'} \tag{9a}$$

einzusetzen ist. **Wir nehmen für die Korrektionsrechnung mit genügender Annäherung den freien Spielraum von 1 Mol reinem festen Stoff und 1 Mol reinem flüssigen Lösungsmittel als gleich an.** Durch Einsetzen von Gleichungen (4a), (5a), (7a) und (9a) in Gleichung (3a) folgt dann wieder:

$$b = \frac{b'}{N'}N + v\left(\frac{N' - N}{N'}\right) - \frac{n(v - b')}{N'}, \tag{11a}$$

bzw. durch analoge Umformung und Multiplikation mit RT:

$$\frac{N'RT}{(v - b')} = \frac{(N + n)RT}{(v - b)}. \tag{13a}$$

Auch für eine verdünnte flüssige Lösung von dem äusseren Druck p und der Temperatur T ist der thermische Druck gleich dem des reinen flüssigen Lösungsmittels bei dem gleichen äusseren Druck p und der Temperatur T.

Dieser Satz ist für kinetische Betrachtungen verdünnter flüssiger Lösungen bereits von G. **Jaeger**[1]) jedoch auf Grund nicht stichhaltiger Überlegungen (siehe weiter unten) ausgesprochen worden.

Der Partialdruck des flüssigen Lösungsmittels wird auch hier wieder:

$$p_{\rm I} = \frac{N.RT}{(v - b)}$$

und des gelösten festen Stoffes:

$$p_{\rm II} = \frac{n.RT}{(v - b)}$$

sein. Der thermische Gesamtdruck p_w der verdünnten Lösung wird sich endlich aus:

$$p_w = p_{\rm I} + p_{\rm II} = \frac{N.RT}{(v - b)} + \frac{n.RT}{(v - b)} = \frac{(N + n)RT}{(v - b)}$$

ergeben.

[1]) Wien. Ber. (IIa) 122, 979—992 (1913).

6. Wir gehen nunmehr zu dem Fall über, dass wir die Gasmischungen (-lösungen) bzw. flüssigen Lösungen in einem Gefäss mit semipermeablen Wänden einschliessen und dieses Gefäss in reines Lösungsmittel eintauchen. Wir nehmen zuerst die verdünnte Lösung eines Gases in einem anderen überschüssigen Gas, das aber ebenfalls noch als ein ideales anzusehen sein soll. Wir haben diesen Fall schon S. 181 erwähnt. Zum Einführen in das reine Lösungsmittel (überschüssiges Gas) bedienten wir uns der Apparatur von Fig. 4. Im Aussenraum befand sich das lösende Gas bei 1 Atm. Druck, im Innenraum (osmotische Zelle) das Gasgemisch von ebenfalls 1 Atm. Gesamtdruck. Die semipermeable Wand der Zelle war für das gelöste Gas völlig undurchdringlich, dagegen für das Lösungsmittel durchlässig. Entfernten wir von der Zelle die schützende undurchdringliche Hülle, so dass die semipermeable Membran zur Wirksamkeit gelangte, so war es klar, dass das System sich nicht im Gleichgewicht befand. Nennen wir den Partialdruck des lösenden Gases in der Zelle p_{I}, den des gelösten Gases p_{II}, so gilt die Gleichung:

$$p_{\mathrm{I}} + p_{\mathrm{II}} = 1.$$

Während der Druck des lösenden Gases im Aussenraum 1 Atm. war, betrug er im Innern nur $1 - p_{\mathrm{II}}$ Atm. Es diffundierte daher so lange lösendes Gas in die Zelle, bis sein Druck in der Zelle ebenfalls 1 Atm. betrug. Da der Partialdruck des gelösten Gases, das nicht durch die Membran kann, sich hierbei nicht änderte, so stieg der Druck in der Zelle auf $1 + p_{\mathrm{II}}$ Atm., das Zellenmanometer zeigte daher einen Überdruck (osmotischen Druck) p_{II} an, der gleich dem Partialdruck des gelösten Gases war.

Wir nehmen nun an, dass wir in der semipermeablen Zelle eine verdünnte Gaslösung unter dem Druck von 1000 Atm. hätten, und im Aussenraume das lösende Gas ebenfalls von 1000 Atm. Die Kommunikation zwischen Zelle und Aussenraum durch die semipermeable Membran hindurch werde jetzt hergestellt. Es ist klar, dass auch jetzt kein Gleichgewicht vorliegt. Es wird wieder so lange lösendes Gas von aussen nach innen dringen, bis auf beiden Seiten der Membran gleicher Druck des lösenden Gases vorhanden ist. Als massgeblicher Druck des lösenden Gases kann natürlich nur der thermische Druck in Frage kommen, weil die semipermeable Membran, die für das lösende Gas durchlässig ist, keine Grenzfläche bedeutet. In der nächsten Umgebung der semipermeablen Membran herrscht im Gleichgewicht, also zu beiden Seiten derselbe thermische Druck des lösenden Gases wie an irgend einer anderen Stelle im Innern desselben. Nennen

wir den thermischen Druck des lösenden Gases im Aussenraum p_w, so ist der thermische Druck der gesamten Lösung in der Zelle, nach den früheren Ausführungen ebenfalls p_w. Den thermischen Druck p_w^{I} des Lösungsmittels in der Zelle erhalten wir, wenn wir von p_w den des gelösten Gases p_w^{II} abziehen. Es gilt dann:

$$p_w^{I} = p_w - \frac{nRT}{(v-b)}.$$

Da der thermische Druck des lösenden Gases in der Zelle um $\frac{nRT}{(v-b)}$ kleiner als aussen ist, so sollte man erwarten, dass der Druck in der Zelle durch Einströmen von Lösungsmittel um $\frac{nRT}{(v-b)}$ Atm. steigt. Gleichwohl beträgt diese Steigerung aber nur $n\frac{RT}{v}$ Atm.

Um den Grund für diese Abweichung einzusehen, müssen wir zuerst beachten, dass der in der Zelle nach Herstellung des Gleichgewichts auftretende Überdruck von der Beschaffenheit der semipermeablen Membran unabhängig sein muss.

Denken wir uns in einem ringförmigen Gefäss das reine lösende Gas von 1000 Atm. eingefüllt und an einer Stelle des Ringes die Zelle Z mit dem Gasgemisch (Fig. 5). Die Zelle füllt den Querschnitt des Ringes fast völlig aus und sei auf einer Seite mit einer semipermeablen Membran I und auf der anderen mit einer anderen semipermeablen Membran II verschlossen. Würde nun der mit der Membran I sich einstellende (osmotische) Überdruck z. B. grösser[1]) sein als mit Membran II, so würde stets lösendes Gas aus der Zelle durch II hinausdiffundieren, in dem Ring zirkulieren und bei Membran I wieder in die Zelle eintreten, um an dieser stets den grösseren Überdruck aufrecht zu erhalten. Wir könnten mit der Vorrichtung von Fig. 5 leicht ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren. Um letzteres zu vermeiden, muss der in der Zelle sich einstellende Überdruck also von der Art bzw. dem Mechanismus der Membran unabhängig sein. Mit Hilfe des oben abgeleiteten Satzes und eines Umstandes, auf den O. Stern[2])

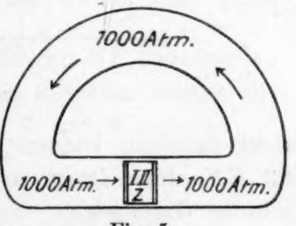


Fig. 5.

[1]) Ist er kleiner, so lässt sich die Überlegung analog durchführen.

[2]) O. Stern, Über die kinetische Theorie des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen, Inaug.-Diss. Breslau 1912.

hingewiesen hat, können wir uns nun erklären, warum der osmotische Druck der Gasmischung nicht $\frac{nRT}{(v-b)}$, sondern $\frac{nRT}{v}$ ist.

In Fig. 6 ist ein allseits geschlossener undurchdringlicher Zylinder gezeichnet, der zum Teil, rechts von EE, von der Gasmischung (Lösung), zum Teil, links von EE, von dem Lösungsmittel erfüllt ist. In Fig. 6 sind einige Moleküle des lösenden Gases (weiss) und des gelösten Gases (schraffiert) schematisch angedeutet. Die semipermeable Membran EE können wir uns dann nach H. A. Lorentz als eine mathematische Ebene denken, durch welche die Moleküle des lösenden Gases frei durchpassieren, ohne einen Druck auf EE auszuüben, während die Moleküle des gelösten Gases an ihr gehemmt werden und sie

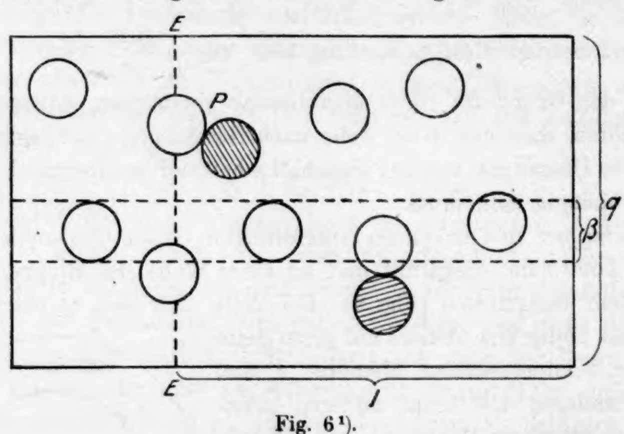


Fig. 6[1]).

nicht passieren können. Die Moleküle des gelösten Gases üben also auf EE einen Druck aus. Nun müssen wir aber bedenken, dass die gelösten Gasmoleküle, die gegenüber denen des Lösungsmittels stark in der Minderheit sind, nicht immer auf die Membran EE aufprallen werden. Vielfach werden sie vielmehr auch auf Moleküle des Lösungsmittels aufstossen, die sich gerade in EE befinden, wie dies z. B. bei P angedeutet ist. In einem solchen Fall wird dann der Druck des gelösten Moleküls nicht auf EE, sondern auf das Lösungsmittel nach der Richtung links von EE ausgeübt und verhindert dieses am Eintritt in die Zelle. Man kann nun leicht angeben, in welchem Verhältnis die Zahl der Stösse von gelösten Molekülen auf die Membran EE zu der Zahl ihrer Stösse auf Lösungsmittelmoleküle, die EE gerade passieren, steht.

[1] Aus O. Stern, Diss. S. 5.

Zu diesem Zwecke denken wir uns nach O. Stern die Lösungsmittelmoleküle in dem ganzen Zylinder für einen Moment ruhend. Schieben wir nun sowohl in dem Gasgemisch in der Zelle, wie auch in dem reinen Gase ausserhalb die Lösungsmittelmoleküle so zusammen, dass sie einen in der Figur strichlierten Zylinder kompakt erfüllen, so ist der von diesem Zylinder eingenommene Raum gleich der Summe der Eigenvolumina der Lösungsmittelmoleküle. Der Zylinder erstreckt sich durch Lösung und Lösungsmittel in gleicher Dicke, da die Zahl der Lösungsmittelmoleküle in der Volumeinheit rechts und links von EE mit genügender Genauigkeit die gleiche ist. Durch das Zusammenschieben der Lösungsmittelmoleküle ist jedenfalls der Raum, welcher den gelösten Molekülen in der Zelle zur Verfügung steht, und somit auch der von ihnen ausgeübte thermische Druck nicht verändert worden. Bezeichnet man die Fläche EE mit q, die Querschnittfläche des strichlierten Zylinders mit $\beta' q$ und die Länge der Zelle mit l, so ist das Volumen der Zelle $v = ql$ und des in ihr gelegenen Stückes vom strichlierten Zylinder $b' = \beta' q l = \beta' v$. Der wirklich von den eben passierenden Lösungsmittelmolekülen beanspruchte Teil der Membran EE ist nach Fig. 6 gleich $\beta' q$, wo β', wie wir sehen, gleich dem Verhältnis zwischen dem Eigenvolumen der Lösungsmittelmoleküle und dem gesamten ihnen in der Lösung oder, was bei genügender Verdünnung damit identisch ist, in dem reinen Lösungsmittel zur Verfügung stehenden Raume ist.

Das gleiche Resultat für den tatsächlich von den EE passierenden Lösungsmittelmolekülen beanspruchten Teil der Membran möchte ich noch auf eine andere Weise an Hand von Fig. 7 und 8 herleiten.

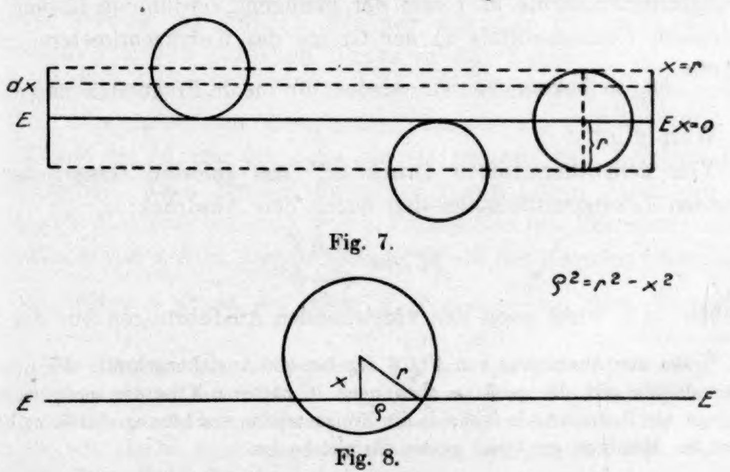


Fig. 7.

Fig. 8.

Denken wir uns die Lösungsmittelmoleküle wieder momentan ruhend, so nehmen nur solche Moleküle etwas von der Membranfläche EE (Fig. 7) weg, deren Mittelpunkt um nicht mehr als den Molekülhalbmesser r nach beiden Seiten von EE absteht. Betrachten wir zunächst die oberhalb EE, z. B. in der verdünnten Lösung befindlichen Moleküle. Wenn wir mit x die Entfernung eines Molekülmittelpunktes von EE bezeichnen, so ist die durch ein solches Molekül aus EE herausgeschnittene Fläche nach Fig. 8 gleich $\varrho^2\pi = (r^2 - x^2)\pi$. Teilen wir den Zylinder von der Grundfläche $EE = q$ (Fig. 7) und der Höhe $x = r$ in Elementarzylinder von der Höhe dx, so sind in einem solchen $nqdx$ Lösungsmittelmoleküle vorhanden, wenn n ihre Zahl pro Volumeinheit ist. Die Lösungsmittelmoleküle eines Elementarzylinders in der Entfernung x von EE schneiden also aus EE die Fläche:

$$nqdx \, . \, (r^2 - x^2)\pi$$

heraus und alle oberhalb EE gelegenen Lösungsmittelmoleküle beanspruchen die Fläche:

$$n\pi q \int_0^r (r^2 - x^2)\, dx = n\pi q r^3 - \frac{n\pi q r^3}{3} = \frac{2 n\pi q r^3}{3}.$$

Die Lösungsmittelmoleküle zu beiden Seiten von EE sowohl in der verdünnten Lösung wie in reinem Lösungsmittel schneiden demnach aus der Membran die Fläche:

$$n \cdot \frac{4 r^3 \pi}{3} \cdot q$$

heraus. Da weiter die Grösse β' das Verhältnis von Eigenvolumen der Lösungsmittelmoleküle in 1 ccm der genügend verdünnten Lösung bzw. des reinen Lösungsmittels zu der Grösse des Kubikzentimeters, gleich $n \cdot \frac{4 r^3 \pi}{3}$ ist, so bekommen wir wieder für die in Frage stehende Fläche den Wert $\beta' q$.

Von dem thermischen Druck $p_w^{\mathrm{II}\prime}$ des gelösten Gases, der bei ruhenden Lösungsmittelmolekülen durch den Ausdruck:

$$p_w^{\mathrm{II}\prime} = \frac{n R T}{v - b'}$$

gegeben ist[1]), wirkt nach den vorstehenden Ausführungen nur der Teil:

[1]) Bei der Anordnung von Fig. 6 ergeben die Anziehungskräfte der Lösungsmittelmoleküle auf die gelösten auch noch in nächster Nähe der semipermeablen Membran die Resultierende Null, da die Konzentration des Lösungsmittels zu beiden Seiten der Membran genügend genau die gleiche ist.

$$(1-\beta')p_w^{II'} = \frac{nRT(1-\beta')}{(v-b')} = \frac{nRT(1-\beta')}{v(1-\beta')} = \frac{nRT}{v}$$

auf die Membran, während der Teil:

$$\beta' p_w^{II'} = \frac{nRT\beta'}{(v-b')} = \frac{nRT\beta'}{v(1-\beta')}$$

das Lösungsmittel links von EE am Hereinströmen hindert. Denken wir uns die Lösungsmittelmoleküle in Bewegung, so werden nach den van der Waalsschen Anschauungen die Volumkorrektionsgrössen β' und b' grösser, sonst ändert sich aber nichts an den obigen Ausführungen. Von dem thermischen Druck des gelösten Gases p_w^{II} wirkt dann der Teil:

$$(1-\beta)p_w^{II} = \frac{nRT(1-\beta)}{(v-b)} = \frac{nRT(1-\beta)}{v(1-\beta)} = \frac{nRT}{v}$$

auf die Membran, während der Teil:

$$\beta p_w^{II} = \frac{nRT\beta}{v-b} = \frac{nRT\beta}{v(1-\beta)}$$

das Lösungsmittel links von EE am Hereinströmen hindert[1]).

Da nach der zweiten Definition des osmotischen Druckes P (Fig. 2 dieser gleich dem von seiten der Lösung auf die Membran ausgeübten Drucke, d. h. gleich $\frac{nRT}{v}$ ist, so ergibt sich das van 't Hoffsche Gesetz, dass der osmotische Druck der Gasmischung gleich dem Druck ist, den das gelöste Gas nach der idealen Gasgleichung in der Zelle ausüben würde, wenn es in derselben allein wäre. Der von dem gelösten Gas auf die Membran ausgeübte Druck ist jedoch kleiner als der ganze thermische Partialdruck des gelösten Gases in der Zelle.

Kehren wir nunmehr wieder zur Versuchsanordnung von Fig. 4 zurück. Wir haben im Aussenraum das lösende Gas bei 1000 Atm. Druck und im Innern der Zelle ein Gasgemisch von gleichem Druck angenommen. Nach Herstellung der Kommunikation durch die semipermeable Membran entsteht durch Einströmen des lösenden Gases der Überdruck von x Atm. Der thermische Druck des lösenden Gases aussen sei p_w, während er in der Zelle $p_w + x - \frac{nRT}{(v-b)}$ Atm. beträgt. Im

[1]) Die Überlegungen an Hand der Fig. 6, 7 und 8 sind keineswegs streng, doch dürften genaue kinetische Überlegungen zu einem sehr annähernd gleichen Resultat führen. Jedenfalls dürfte das kinetische Zustandekommen des osmotischen Druckes mit obigen Ausführungen annähernd richtig getroffen sein. Vgl. hierzu Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 248.

Gleichgewichtszustand müssen die Kräfte, welche das lösende Gas pro Flächeneinheit der Membran in die Zelle zu treiben suchen, gleich denen sein, welche es zum Herausströmen veranlassen. In die Zelle hinein treibt der thermische Druck p_w, aus der Zelle heraus der thermische Druck $p_w + x - \frac{nRT}{(v-b)}$ und noch der Bruchteil vom thermischen Druck des gelösten Gases, der nicht auf die Membran, sondern auf Lösungsmittelmoleküle in derselben trifft. Letztere Grösse ist, wie wir wissen, gleich $\frac{nRT\beta}{v(1-\beta)}$. Wir erhalten somit die Gleichung:

$$p_w = p_w + x - \frac{nRT}{(v-b)} + \frac{nRT\beta}{v(1-\beta)} = p_w + x - \frac{nRT}{v(1-\beta)}$$

$$+ \frac{nRT\beta}{v(1-\beta)} = p_w + x - \frac{nRT(1-\beta)}{v(1-\beta)} \quad \text{oder} \quad x = \frac{nRT}{v}.$$

Der in der Zelle sich einstellende Überdruck (der osmotische Druck nach unserer ersten Definition Fig. 1) ist daher gleich dem Druck, den das gelöste Gas nach der idealen Gasgleichung in der Zelle ausüben würde, wenn es in derselben allein vorhanden wäre.

Der Fall, dass wir in die Zelle mit semipermeabler Membran eine verdünnte flüssige Lösung bei 1 Atm. Druck bringen, ist nunmehr völlig analog. Es wird so lange Lösungsmittel in die Zelle eindringen, bis der Überdruck x vereint mit dem thermischen Druck des Lösungsmittels in der Zelle und dem Bruchteil des thermischen Druckes vom gelösten Stoff, der gegen das Lösungsmittel wirkt, pro Zeit- und Flächeneinheit ebenso viel Lösungsmittelmoleküle durch die semipermeable Membran hinaustreibt, als der thermische Druck des reinen Lösungsmittels in die Zelle hineintreibt. Es gilt wieder die Gleichung:

$$p_w = p_w + x - \frac{nRT}{v(1-\beta)} + \frac{nRT\beta}{v(1-\beta)} = p_w + x - \frac{nRT}{v}$$

oder:
$$P = x = \frac{nRT}{v}.$$

Der sich einstellende Überdruck P, d. h. der osmotische Druck ist wieder gleich dem Druck, den der gelöste Stoff, allein im Raum v gasförmig anwesend, nach der idealen Gasgleichung ausüben würde, ganz wie es das van 't Hoffsche Gesetz verlangt. Dieser Druck ist auch gleich dem Druck, den der gelöste Stoff gegen die Membran tatsächlich ausübt, er ist aber

kleiner als der thermische Druck, der ihm in der Lösung zukommt. Wegen der numerischen Gleichheit des in der Zelle sich herstellenden Überdruckes P und des Druckes, welchen der gelöste Stoff tatsächlich auf die Membran ausübt, kann man für beide Drucke die Bezeichnung „osmotischer Druck" verwenden.

Die zum ersten Male von van 't Hoff betonte Analogie zwischen dem Zustand eines gelösten Stoffes in einer verdünnten flüssigen Lösung vom Volumen v und dem Zustand eines verdünnten Gases, das allein einen ebenso grossen Raum v ausfüllt, ist zwar eine weitgehende, aber nicht eine völlige. Unter sonst vergleichbaren Umständen sind zwar der osmotische Druck des verdünnt gelösten Stoffes und der thermische Druck des verdünnten Gases gleich, der thermische Druck des gelösten Stoffes und der thermische Druck des verdünnten Gases sind aber ungleich[1]). Wir haben also an der semipermeablen Membran kein Mittel, um den thermischen Druck des gelösten Stoffes in verdünnter flüssiger Lösung festzustellen.

Während weiter in verdünnten Lösungen der osmotische Druck bei gleicher Konzentration und Temperatur des gelösten Stoffes sich in verschiedenen Lösungsmitteln gleich ergibt, gilt dies durchaus nicht für den thermischen Partialdruck. Wohl aber ist der osmotische Druck in verdünnten Lösungen ein konstanter, von der Konzentration des gelösten Stoffes unabhängiger Bruchteil des thermischen Partialdruckes des gelösten Stoffes. In konzentrierten Lösungen besteht dagegen keine konstante, von der Konzentration des gelösten Stoffes unabhängige Beziehung zwischen dem osmotischen Druck der Lösung und dem ther-

[1]) Auch G. Jaeger, Wien. Ber. (IIa) **122**, 979 (1913) nimmt falscherweise den thermischen Partialdruck des gelösten Stoffes zu $\frac{nRT}{v}$ statt zu $\frac{nRT}{v-b}$ an. Er nimmt also an, dass der gelöste Stoff sich in dem flüssigen Lösungsmittel wie in einem Vakuum bewegt. Jaeger findet dann natürlicherweise den thermischen Partialdruck des gelösten Stoffes gleich dem experimentell festgestellten osmotischen Druck $P = \frac{nRT}{v}$. Aus der vermeintlichen Gleichheit des bei der Pfefferschen Versuchsanordnung sich einstellenden osmotischen Überdruckes und des nach dem van 't Hoffschen Gesetz angenommenen thermischen Partialdruckes vom gelösten Stoff folgert er dann die Gleichheit des thermischen Druckes von verdünnter Lösung und reinem Lösungsmittel, wobei er völlige Analogie zwischen einer idealen Gasmischung (S. 131) und einer verdünnten Lösung voraussetzt. Jaeger folgert also aus dem zugrunde gelegten van 't Hoffschen Gesetz falscherweise die Gleichheit des thermischen Druckes in verdünnter Lösung und reinem Lösungsmittel, während wir oben aus der Gleichheit der erwähnten thermischen Drucke das van 't Hoffsche Gesetz ableiteten.

mischen Partialdruck des gelösten Stoffes. Bei Schlüssen aus einer Analogie zwischen verdünnt gelöstem Stoff und verdünntem Gas, welche Schlüsse auf Betrachtung des osmotischen Druckes basieren, oder noch mehr bei Schlüssen aus einer Analogie zwischen konzentriert gelöstem Stoff und einem verdichteten Gas, wobei wiederum der osmotische Druck die Basis bildet, ist also grösste Vorsicht geboten.

7. Im Anschluss an die eben mitgeteilten kinetischen Anschauungen über den osmotischen Druck gelingt es auch, das Raoultsche Gesetz über die relative Dampfdruckverminderung verdünnter Lösungen kinetisch abzuleiten. Wir müssen jedoch zu diesem Zwecke zunächst das Gleichgewicht zwischen einer reinen Flüssigkeit und ihrem Dampf kinetisch kurz betrachten.

Wir denken uns eine Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampf bei konstanter Temperatur in einem Gefäss mit beweglichem Stempel eingeschlossen. Der sich einstellende Gleichgewichtszustand ist dann ein dynamischer.

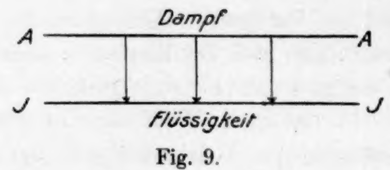


Fig. 9.

Ohne irgendwie näher auf die Eigenschaften der Übergangsschicht (Kapillarschicht) zwischen Flüssigkeit und Dampf einzugehen, werden wir nach van der Waals annehmen können, dass in der zwischen der homogenen Flüssigkeit und dem homogenen Dampf existierenden Schicht ein kontinuierlicher Dichteübergang zwischen den beiden fluiden Phasen statthat. Die Übergangsschicht (Fig. 9) werde durch die beiden Ebenen JJ und AA von der homogenen Flüssigkeit, bzw. dem homogenen Dampf, den wir vorläufig als ideales Gas voraussetzen, getrennt. Stellen wir uns dann auf den Boden der Laplace-van der Waalsschen Kapillaritätstheorie, so werden wir anzunehmen haben, dass zwischen den beiden Ebenen AA und JJ infolge der Kohäsion der Flüssigkeitsmoleküle eine von AA nach JJ gerichtete, auf diesen Ebenen senkrechte Kraft wirksam sein wird, welche die Flüssigkeitsmoleküle zu verhindern strebt, das Innere der Flüssigkeit zu verlassen und in den Dampfraum hinauszutreten. Ebendieselbe Kraft wird aber das Hineintreten von Dampfmolekülen in die Flüssigkeit begünstigen. Die dynamische Auffassung des Verdampfungsgleichgewichtes besteht nun in der Annahme, dass im Gleichgewichtszustand ebenso wie in den seinem

Eintritt vorausgehenden Zuständen andauernd Moleküle aus der Flüssigkeit in den Dampf und aus dem Dampf in die Flüssigkeit übertreten. Im Gleichgewichtszustand werden durch die Flächeneinheit von AA pro Zeiteinheit ebenso viele Moleküle von der Flüssigkeit in den Dampf als umgekehrt übertreten.

Wir nehmen nun für unsere Betrachtungen das Flüssigkeits- und Dampfmolekül als völlig gleichartig an und vernachlässigen vorläufig den Einfluss seines Eigenvolumens. Wir nehmen ferner an, dass das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ebenso für die homogene Flüssigkeit wie für den homogenen Dampf gilt.

Wir denken uns nun eine X-Achse senkrecht gegen die Ebene AA errichtet und nennen die Geschwindigkeitskomponente eines Moleküls nach dieser Achse u. Die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit des Dampfraumes mit einer Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ ist dann nach Maxwell:

$$\frac{n_D}{a_D \sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{a_D^2}} du,$$

wo n_D die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit des Dampfes und a_D die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Dampfmoleküle ist. Pro Zeiteinheit treten daher durch die Flächeneinheit von AA und zwar von der Dampfseite nach der Flüssigkeitsseite:

$$\frac{n_D}{a_D \sqrt{\pi}} u \, . \, e^{-\frac{u^2}{a_D^2}} du$$

Moleküle hindurch. Bei dem Passieren der Übergangsschicht $AAJJ$ erhalten die Dampfmoleküle infolge der in ihr wirkenden Kraft einen bestimmten Zuwachs an kinetischer Energie $\frac{1}{2} m s^2$, worüber wir später noch sprechen werden. Die Zahl der insgesamt die Flächeneinheit von AA und dann auch von JJ pro Zeiteinheit im angegebenen Sinne passierenden Dampfmoleküle erhalten wir durch Summierung über alle Geschwindigkeitsgebiete von $u = 0$ bis $u = \infty$, da Dampfmoleküle jeder Geschwindigkeit befähigt sind, die Übergangsschicht zu passieren und in die Flüssigkeit einzutreten. Die Kraft zwischen AA und JJ begünstigt ja das Eintreten der Dampfmoleküle in die Flüssigkeit und von Zusammenstössen der Moleküle in der Übergangsschicht können wir vorläufig wegen der geringen Dimension der Übergangsschicht und wegen Vernachlässigung des Eigenvolumens der Moleküle absehen. Wir bekommen somit für die Gesamtzahl der von AA nach JJ passierenden Dampfmoleküle:

$$\frac{n_D}{\alpha_D\sqrt{\pi}}\int_0^\infty u\,.\,e^{-\frac{u^2}{\alpha_D^2}}\,du.$$

Substituiert man für $-\frac{u^2}{\alpha_D^2}$ die Grösse z, so bekommt man leicht:

$$\frac{n_D}{\alpha_D\sqrt{\pi}}\int_0^\infty u\,e^{-\frac{u^2}{\alpha_D^2}}\,du = \frac{n_D}{\alpha_D\sqrt{\pi}}\cdot\left[-\frac{\alpha_D^2}{2}\cdot e^{-\frac{u^2}{\alpha_D^2}}\right]_0^\infty = \frac{n_D\,.\,\alpha_D}{2\sqrt{\pi}}\cdot \qquad (14)$$

Betrachten wir andererseits die Zahl der Moleküle, welche aus der Flüssigkeit pro Zeit- und Flächeneinheit durch JJ in die Übergangsschicht eintreten. Diese Zahl ist gegeben durch:

$$\frac{n_{Fl}}{\alpha_{Fl}\sqrt{\pi}}\int_0^\infty u\,e^{-\frac{u^2}{\alpha_{Fl}^2}}\,du.$$

Hier wird durch α_{Fl} die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der fortschreitenden Molekülbewegung in der Flüssigkeit, also eine Grösse, die gleich ist α_D, der wahrscheinlichsten Molekülgeschwindigkeit im Dampf, und durch n_{Fl} die Zahl der Moleküle in der flüssigen Volumeinheit bezeichnet. Es treten aber nun nicht alle Flüssigkeitsmoleküle, welche die Fläche JJ passiert haben, bei AA in den Dampf hinaus. Es muss nämlich beim Passieren dieser Schicht von den Flüssigkeitsmolekülen eine Arbeit geleistet werden, die sich aus den folgenden drei Teilen zusammensetzt.

Beim Passieren der verdampfenden Moleküle durch die Grenzschicht zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase muss zunächst die ins Innere gerichtete Anziehungskraft der übrigen Flüssigkeitsmasse überwunden werden. Da die verdampfenden Moleküle beim Passieren der Grenzschicht sich auf einen grösseren Raum als in der flüssigen Phase verteilen, so muss noch eine weitere Arbeit, die in dem Zurückdrängen von Dampfmolekülen besteht, in dieser Schicht geleistet werden. Das Spiel der Zusammenstösse in dieser Grenzschicht reguliert sich derart, dass für ein verdampfendes Flüssigkeitsmolekül die Arbeit:

$$\frac{p_D(v_D - v_{Fl})}{N_{Av}} = \frac{RT}{N_{Av}}$$

geleistet wird, wo p_D der Druck des ideal angenommenen Dampfes, v_D nnd v_{Fl} die Molvolumina von Dampf und Flüssigkeit und N_{Av} die Avogadrosche Zahl ist. Genau so wie bei der Kompression eines idealen Gases in einem Kolben die Arbeit auf dem Stempel sich in

kinetische Energie der auf ihn prallenden Gasmoleküle verwandelt, so haben wir uns bei einer isotherm und reversibel verdampfenden Flüssigkeit zu denken, dass die verdampfenden Flüssigkeitsmoleküle auf die Dampfmoleküle in der Grenzschicht aufprallen und deren kinetische Energie unter Zurückdrängung erhöhen. Diese erhöhte kinetische Energie der Dampfmoleküle in der Grenzschicht überträgt sich dann durch den Dampf hindurch bis an den Stempel des Zylinders, in dem wir uns die isotherme und reversible Verdampfung der reinen Flüssigkeit vor sich gehend denken. Die genannte kinetische Energie dient zum Fortschieben des Stempels und geht als mechanische Arbeit nach aussen.

Endlich ist noch zu beachten, dass 1 Mol Flüssigkeit eine grössere potentielle Energie der molekularen Abstossungskräfte besitzt, als 1 Mol idealen Dampfes. Da in jedem Zeitmoment in einem Mol einer Flüssigkeit ausserordentlich viel mehr Moleküle im Zusammenstoss begriffen, also elastisch deformiert sind, als in 1 Mol idealen Dampfes[1]), so ist die elastische Deformationsenergie, d. h. die potentielle Energie der abstossenden Kräfte nur im zweiten Fall zu vernachlässigen. Passiert also 1 Mol Flüssigkeit die Grenzschicht, so wird sich in dieser die potentielle Energie der abstossenden Kräfte in kinetische verwandeln. Die algebraische Summe der in der Grenzschicht pro Molekül gegen den Dampfdruck und die anziehenden Kräfte zu leistenden Arbeiten und der in der Grenzschicht im Sinne der abstossenden Kräfte frei werdenden Arbeit bezeichnen wir mit $^1/_2 ms^2 = a$.

Nach der vorstehend entwickelten Anschauung können also nur diejenigen Flüssigkeitsmoleküle mit einer kinetischen Energie in der Richtung der X-Achse, die grösser als $^1/_2 ms^2$, der „Schwellenwert“ ist, die Fläche AA passieren. Die passierenden Moleküle müssen also min-

[1]) Die innere Energie eines komprimierten Gases oder einer Flüssigkeit setzt sich unter Zugrundelegung der Grundanschauungen der van der Waalsschen Theorie zusammen aus der kinetischen Energie der fortschreitenden Molekülbewegung (rotierende oder schwingende fällt nach van der Waals bei fluiden Stoffen fort), aus der potentiellen Energie der Anziehungskräfte und der potentiellen Energie der Abstossungskräfte, welche als elastische Energie der deformierten, im Zusammenstoss befindlichen Moleküle aufzufassen ist. Bei komprimierten Gasen oder Flüssigkeiten befindet sich in jedem Zeitmoment ein sehr erheblicher Bruchteil der Moleküle im Zusammenstoss, daher ist die potentielle Energie der deformierten elastischen Moleküle, d. h. die potentielle Energie der Abstossungskräfte durchaus nicht neben der der Anziehungskräfte zu vernachlässigen. Bei einer isothermen Expansion eines fluiden Stoffes oder der isothermen Verdampfung ändert sich nun die kinetische Energie der fortschreitenden Molekülbewegung nicht, wohl aber die potentielle Energie der anziehenden und abstossenden Kräfte. Weiteres vgl. Bd. II meines Lehrbuches, S. 907.

destens die Geschwindigkeit s besitzen. Die Anzahl der passierenden Moleküle pro Zeit- und Flächeneinheit von AA ist somit:

$$\left.\begin{aligned}\frac{n_{Fl}}{\alpha_{Fl}\sqrt{\pi}}\int_s^\infty u\,e^{-\frac{u^2}{\alpha_{Fl}^2}}du &= \frac{n_{Fl}}{\alpha_{Fl}\sqrt{\pi}}\cdot\left[-\frac{\alpha_{Fl}^2}{2}e^{-\frac{u^2}{\alpha_{Fl}^2}}\right]_s^\infty\\ &= \frac{n_{Fl}\cdot\alpha_{Fl}}{2\sqrt{\pi}}\cdot e^{-\frac{s^2}{\alpha_{Fl}^2}}.\end{aligned}\right\}\quad(15)$$

Die durch den Gleichgewichtszustand geforderte Gleichheit der beiden Ausdrücke (14) und (15) gibt dann weiter:

$$n_D = n_{Fl}.e^{-\frac{s^2}{\alpha^2}}. \quad (16)$$

Die Gleichung (16) können wir leicht umformen in:

$$n_D = n_{Fl}.e^{-\frac{N_{Av}\cdot\frac{m}{2}s^2}{N_{Av}\cdot\frac{m}{2}\alpha^2}},$$

wo m die Masse eines Moleküls und N_{Av} die Zahl der Moleküle in einem Mol ist. Da die Grösse $N_{Av}\cdot\frac{m}{2}s^2$, d. h. die algebraische Summe der molaren Änderung der potentiellen Energie des Systems Flüssigkeit-Dampf, vermehrt um die nach aussen geleistete Arbeit, gleich der molekularen Verdampfungswärme λ ist und weiter[1]) die Beziehung:

$$N\cdot\frac{m}{2}\cdot\alpha^2 = N\cdot\frac{m}{2}\cdot\frac{2}{3}\bar{c}^2 = 2T$$

gilt, so verwandelt sich Gleichung (16) in:

$$n_D = n_{Fl}.e^{-\frac{\lambda}{RT}}. \quad (17)$$

Wir wollen nunmehr annehmen, dass der mit der Flüssigkeit in Berührung stehende Dampf kein ideales Gas mehr ist.

Wir erkennen dann an Hand von Fig. 9, dass auch jetzt zwischen homogenem Dampf und homogener Flüssigkeit eine Übergangsschicht kontinuierlicher Dichtevariation eingeschaltet sein wird. Auch jetzt wird zu ihrem Durchschreiten in der Richtung Flüssigkeit-Dampf eine bestimmte Arbeitsleistung nötig sein, die wieder mit $^1/_2 ms^2$ bezeichnet werden kann, aber natürlich einen anderen numerischen Wert aufweist, als wenn ein idealer Dampf an die Flüssigkeit grenzt. Im übrigen erfahren die sonstigen Betrachtungen keine Änderungen, da z. B. durch die Flächeneinheit von AA (Fig. 9) wieder Dampfmoleküle jeglicher

---

[1]) Siehe K. **Jellinek**, Lehrbuch der physik. Chemie, Bd. II, S. 254.

Geschwindigkeit in die Übergangsschicht eintreten, aber nur Flüssigkeitsmoleküle, die beim Passieren der Schicht *JJ* eine grössere Geschwindigkeit als *s* besassen, durch *AA* austreten können. Gleichung (16) und (17) erleiden also durch Berücksichtigung von Kohäsionskräften im Dampf keine Veränderung.

Wohl aber tritt eine Modifikation von Gleichung (16) und (17) ein, wenn man das Eigenvolumen der Moleküle berücksichtigt. Zunächst wird die räumliche Ausdehnung der Moleküle auch zur Folge haben, dass ein in die Übergangsschicht tretendes Molekül in dieser Zusammenstösse erleidet. Die genauere Diskussion der Verhältnisse, wie sie Kamerlingh Onnes[1]) durchführte, zeigt, dass z. B. nicht jedes *JJ* passierende befähigte individuelle Molekül auch durch *AA* in den Dampfraum tritt. Es kann durch den elastischen Zusammenstoss so viel an kinetischer Energie senkrecht zur Phasengrenzfläche einbüssen, dass es zum Durchtritt unbefähigt wird. Es lässt sich aber dann stets ein anderes unbefähigtes Molekül finden, welches durch einen Zusammenstoss in der Übergangsschicht zum Austritt in den Dampfraum befähigt wird. Das Gesamtresultat der Zusammenstösse ist also dies, dass jedem befähigten Molekül, welches durch *JJ* passiert, ein solches entspricht, welches durch *AA* in den Dampfraum tritt[2]). Es braucht aber im allgemeinen das bei *JJ* eintretende Molekül mit den bei *AA* austretenden nicht identisch zu sein. Des weiteren wird auch bei Zusammenstössen in der Übergangsschicht für jedes aus der Flüssigkeit in den Dampf tretende Molekül die kinetische Energie $\frac{1}{2}ms^2$ in potentielle Energie verwandelt. Also auch diese Überlegungen ändern an Gleichung (16) oder (17) nichts.

Wohl aber haben die räumliche Ausdehnung der Moleküle und ihre Zusammenstösse in anderer Hinsicht eine Veränderung von Gleichung (16) oder (17) zur Folge. Es lässt sich nämlich leicht einsehen, dass ein Molekül, dessen Schwerpunkt pro Sekunde eine Wegstrecke von *u* cm frei durchlaufen kann, bei räumlicher Ausdehnung der Moleküle und eintretenden Zusammenstössen sich gewissermassen schneller bewegt. Denkt man sich eine Reihe von kugelförmigen Molekülen, sei es in der Flüssigkeit oder in dem Dampf geradlinig hintereinander aufgestellt und in Ruhe befindlich und lässt man das die Reihe eröffnende Molekül sich auf der geraden Linie vorwärts bewegen, so bewegt es sich bis zu dem nächsten Molekül, das beim Zusammenstoss die kinetische Energie übernimmt, sie dann zum dritten überträgt, von wo

[1]) H. Kamerlingh Onnes, Arch. Néerl. **30**, 115–122 (1897).

[2]) Das gleiche gilt natürlich für die umgekehrte Richtung von *AA* nach *JJ*.

aus sie zum vierten wandert usf. Man kann dann den Sachverhalt auch so auffassen, als ob das erste Molekül gewissermassen durch die anderen Moleküle, mit denen es zusammenstösst, hindurchfliegt. Sein Schwerpunkt profitiert bei jedem geraden elastischen Zusammenstoss die Wegstrecke σ (Moleküldurchmesser). Das Molekül hat also gewissermassen pro Sekunde nicht die Strecke u, sondern $u + Z\sigma$ zurückgelegt, wo Z die Zahl der Zusammenstösse in der Sekunde ist. Berücksichtigt man, dass alle Moleküle sich bewegen, sowie dass neben geraden Zusammenstössen auch beliebig schiefe Zusammenstösse vorkommen, so findet man, dass die Geschwindigkeit u eines Moleküls in der Flüssigkeit oder im Dampf um $\frac{v}{v-b}$ vergrössert erscheint, also gewissermassen $u\frac{v}{v-b}$ beträgt[1]). In dieser Korrektion bedeutet b die Volumkorrektion der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Durch Einführung dieser Korrektion bewegen wir uns bei der kinetischen Betrachtung des Verdampfungsprozesses weiter auf dem Boden der van der Waalsschen Theorie. Die Anschauungen dieser Theorie über die molekularen Kohäsionskräfte waren Fig. 9 zugrunde gelegt, und die Anschauungen über die Zusammenstösse der als hart, vollkommen elastisch gedachten kugelförmigen Moleküle werden jetzt eingeführt. In der früheren Ableitung ändert sich jetzt nichts, als dass stets an Stelle der Geschwindigkeit u die Grösse $u \cdot \frac{v}{v-b}$ einzuführen ist[2]). Wir bekommen dann an Stelle von Gleichung (16):

$$n_D \cdot \frac{v_D}{v_D - b_D} = n_{Fl} \cdot e^{-\frac{\varepsilon^2}{\alpha^2}} \cdot \frac{v_{Fl}}{v_{Fl} - b_{Fl}} \tag{16a}$$

und an Stelle von Gleichung (17):

$$n_D \cdot \frac{v_D}{v_D - b_D} = n_{Fl} \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}} \cdot \frac{v_{Fl}}{v_{Fl} - b_{Fl}}. \tag{17a}$$

Wir können uns nunmehr dem Verdampfungsvorgang in einer verdünnten Lösung zuwenden. Für eine verdünnte Lösung, aus der nur das Lösungsmittel verdampfen soll, folgt durch ganz analoge kinetische Betrachtungen, wie sie zu Gleichung (17a) führen, die Gleichung:

[1]) Betreffend diese sogenannte Stosskorrektion vgl. H. Kamerlingh Onnes, Arch. Néerl. **30**, 104, 123 (1897), sowie H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung, S. 702.

[2]) Diese Korrektur spielt bei der Flüssigkeit eine grosse Rolle, da in ihr die freie Weglänge im Verhältnis zum Durchmesser eines Moleküls klein ist, während das Umgekehrte für ein ideales Gas gilt.

$$n_D' \cdot \frac{v_D'}{v_D' - b_D'} = n_{Fl}' \cdot e^{-\frac{N_{Av} \cdot a'}{RT}} \cdot \frac{v_{Fl}'}{v_{Fl}' - b_{Fl}'} \cdot \quad (17\text{b})$$

Die Grössen haben eine ganz analoge Bedeutung wie früher. n_D' ist die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit des Dampfes, n_{Fl}' ist die Zahl der Lösungsmittelmoleküle in der Volumeinheit der Lösung, v_D' und v_{Fl}' sind die Volumina, in denen 1 Mol Lösungsmittel im Dampf und in der Lösung enthalten ist, und b_D' bzw. b_{Fl}' sind die Volumkorrektionen. Nur die Arbeitsgrösse a', die ein verdampfendes Flüssigkeitsmolekül zu leisten hat, bedarf der näheren Erläuterung. Diese Arbeitsgrösse a' besteht aus vier Summanden. Zunächst muss das verdampfende Flüssigkeitsmolekül beim Passieren der Grenzschicht Arbeit gegen die anziehenden Kräfte der übrigen Flüssigkeitsmoleküle und der gelösten Moleküle leisten. Diese Arbeit müssen wir genau so gross annehmen, wie die, welche ein aus dem reinen Lösungsmittel verdampfendes Flüssigkeitsmolekül gegen die Anziehung der übrigen Flüssigkeitsmasse leistet. Nach unserer kinetischen Grundannahme ist ja der thermische Druck in dem reinen Lösungsmittel gleich dem in der verdünnten Lösung. Dies ist bei gleichem äusseren Druck nur möglich, wenn die in der Grenzschicht zur Wirksamkeit gelangenden anziehenden Kräfte in beiden Fällen gleich sind. Aber auch die weitere Arbeit, welche von den abstossenden Kräften geleistet wird, wenn 1 Mol des Lösungsmittels aus der flüssigen Phase in die Dampfphase übergeht, ist bei gleichem thermisch-kinetischen Druck eine gleich grosse für reines Lösungsmittel und verdünnte Lösung. In beiden Fällen erscheint die algebraische Summe der für ein verdampfendes Flüssigkeitsmolekül gegen die Anziehungskräfte geleisteten und durch die Abstossungskräfte freiwerdenden Arbeit als potentielle Energie des Systems Flüssigkeit (Lösung)-Dampf. Die Arbeit, welche ferner ein aus der Lösung verdampfendes Flüssigkeitsmolekül durch Zurückschieben des Dampfes in der Grenzschicht leistet, ist:

$$\frac{p_D(v_D' - v_{Fl}')}{N_{Av}} = \frac{RT}{N_{Av}}$$

also wieder ebenso gross, wie bei dem reinen Lösungsmittel. Dieser dritte Summand der Arbeitsgrösse a' wird, wie früher, bei isothermer und reversibler Verdampfung als Arbeit nach aussen gegeben. Die drei genannten Summanden der Arbeitsgrösse a' sind zusammen ebenso gross, wie die Arbeitsgrösse a bei reinem Lösungsmittel.

Beim Verdampfen einer Lösung kommt aber noch ein vierter Arbeitsanteil vor. Es ist zu bedenken, dass beim Verdampfen von 1 Mol Lösungsmittel das Volumen der Lösung um das Volumen v_{Fl}' verkleinert wird, also der gelöste Stoff um dieses Volumen komprimiert wird. Komprimieren wir den gelösten Stoff mit Hilfe der Vorrichtung Fig. 2, so ist hierbei die Arbeit $Pv_{Fl}' = n'RT$ zu leisten[1]), wenn n' die Zahl der gelösten Stoffmole in dem Volumen v_{Fl}' ist. Für ein aus der Lösung verdampfendes Flüssigkeitsmolekül resultiert also die Arbeit $\frac{n'RT}{N_{Av}}$. Kinetisch hat man sich vorzustellen, dass die verdampfenden Flüssigkeitsmoleküle in der Grenzschicht auf gelöste Moleküle stossen und diese hindernden Moleküle verdrängen müssen. Die hierbei von einem verdampfenden Flüssigkeitsmolekül an die gelösten Moleküle abgegebene Arbeit $a'' = \frac{n'RT}{N_{Av}}$ erhöht die kinetische Energie der gelösten Moleküle. Während nun aber bei der isothermen und reversiblen Verdampfung der verdünnten Lösung für die algebraische Summe der ersten drei Summanden, der Grösse a', eine äquivalente Wärmemenge, die sich in potentielle Energie des Systems und in äussere Arbeit verwandelt, von aussen in die Lösung zur Aufrechterhaltung ihrer Temperatur gebracht werden muss, ist dies bei dem vierten Summanden a'' nicht nötig. Für die von den verdampfenden Flüssigkeitsmolekülen gegen die gelösten Moleküle geleistete Arbeit a'' erscheint eine äquivalente Wärmemenge im Innern der Lösung. Die molekulare Verdampfungswärme λ' der Lösung ist daher ebenso gross wie die des reinen Lösungsmittels λ, nämlich $N_{Av} . a$[2]). Die Arbeitsgrössen, die ein verdampfendes Flüssigkeitsmolekül zum Passieren der Grenzschicht auf-

[1]) Der osmotische Druck P bleibt konstant, wenn das Lösungsvolumen genügend gross genommen wird.

[2]) Man kann dx Mole Lösungsmittel aus der verdünnten Lösung, einmal durch direkte Verdampfung isotherm und reversibel beim Druck p' entfernen, das andere Mal erst dx Mole auf osmotischem Wege durch eine semipermeable Membran rein absondern und dann isotherm und reversibel beim Druck p verdampfen. Um den Endzustand des Systems in beiden Fällen gleich zu machen, hat man den Dampf im zweiten Fall vom Druck p noch auf den Druck p' zu bringen. Die Änderung der gesamten Energie des aus Lösungsmittel und Lösung bestehenden Systems muss in beiden Fällen gleich sein. Im ersten Fall ist die Verdampfungswärme $dx . \lambda'$ zuzuführen und wird die Arbeit $dx . RT$ nach aussen gegeben. Im zweiten Falle ist zur osmotischen Abtrennung die Arbeit $P . dv$ von aussen zu leisten, die aber bei einer verdünnten Lösung als latente Wärme dq wieder nach aussen geht, sodann ist noch die Verdampfungswärme $dx . \lambda$ zuzuführen, während wieder die Arbeit $dx . RT$ der Aussenwelt zugute kommt. Endlich wird noch beim

bringen muss, sind dagegen für die Lösung und reines Lösungsmittel verschieden; diese Grössen sind für das reine Lösungsmittel a, für die verdünnte Lösung aber:

$$a' = a + a'' = a + \frac{n' R T}{N_{Av}}.$$

Die Folge davon ist wieder, dass, während in dem reinen Lösungsmittel bereits Moleküle mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2} m s^2 = a$ verdampfen können, aus der verdünnten Lösung nur solche mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2} m s'^2 = a' = a + \frac{n' R T}{N_{Av}}$ passieren können. Aus Gleichung (17b) wird dann:

$$\left.\begin{aligned} n_D' \cdot \frac{v_D'}{v_D' - b_D'} &= n_{Fl}' \cdot e^{-\left(\frac{N_{Av} \cdot a}{R T} + n'\right)} \cdot \frac{v_{Fl}'}{v_{Fl}' - b_{Fl}'} \\ &= n_{Fl}' \cdot e^{-\left(\frac{\lambda}{R T} + n'\right)} \cdot \frac{v_{Fl}'}{v_{Fl}' - b_{Fl}'}. \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Bildet man nun den Quotienten aus den Gleichungen (17a) und (18), so erhält man:

$$\frac{n_D}{n_D'} = e^{n'}, \qquad (19)$$

wenn man bedenkt, dass die Gleichsetzung der Grössen v_D und v_D', b_D und b_D', v_{Fl} und v_{Fl}', b_{Fl} und b_{Fl}', n_{Fl} und n_{Fl}' bei verdünnten Lösungen nur einen sehr geringen Fehler in dem Wert des Quotienten von Gleichung (19) verursacht. Beachtet man ferner die Proportionalität zwischen der Molekelzahl in der Volumeinheit des Dampfes und dem Dampfdruck, sowie dass n' die Zahl der gelösten Mole auf 1 Mol Lösungsmittel ist, also gleichbedeutend mit dem Quotienten $\frac{n}{N}$ des Raoultschen Gesetzes, so folgt aus Gleichung (19) unmittelbar:

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N},$$

womit das Raoultsche Gesetz kinetisch abgeleitet ist.

Entspannen des Dampfes die Arbeit $dx\, R T \ln \frac{p}{p'}$ gewonnen, die als latente Wärme dq' der Umgebung entnommen wird. Aus der Bilanz:

$$dx \cdot \lambda' - dx \cdot R T = P dv - dq + dx \cdot \lambda - dx \cdot R T - dx\, R T \ln \frac{p}{p'} + dq'$$

folgt die Gleichheit der Grössen λ und λ'. Bei einer verdünnten Lösung, welche das van 't Hoffsche Gesetz $Pv = n R T$ befolgt, ist zwischen den Verdampfungswärmen von Lösung und Lösungsmittel kein Unterschied.

Der natürliche Logarithmus des Quotienten aus Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und Dampfdruck der verdünnten Lösung ist gleich dem Quotienten aus den Molzahlen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels.

Wir können auch in die Gleichung (17a) und (18) den thermischen Druck einführen. Multiplizieren wir Gleichung (17a) mit RT und mit m (Molekülmasse) und bedenken, dass $n_D . v_D . m = n_{Fl} . v_{Fl} . m = M$ (Molekulargewicht) ist, so wird aus Gleichung 17a:

$$p_w^D = p^D = e^{-\frac{\lambda}{RT}} . p_w^{Fl}, \qquad (20)$$

wo p_w^D und p_w^{Fl} die thermischen Drucke von Dampf und Flüssigkeit sind. Machen wir dasselbe mit Gleichung (18), so bekommen wir:

$$p_w'^D = p'^D = e^{-\left(\frac{\lambda}{RT} + n'\right)} . p_w'^{Fl}. \qquad (21)$$

In Gleichung (21) ist $p_w'^{Fl}$ der thermische Partialdruck des Lösungsmittels in der Lösung. Bezeichnen wir das Verhältnis der Molzahlen in der Lösung n' wieder mit $\frac{n}{N}$, so ist nach unserer Grundannahme:

$$p_w^{Fl} = p_w'^{Fl} + \frac{n}{N} p_w'^{Fl} = p_w'^{Fl}\left(1 + \frac{n}{N}\right).$$

Setzen wir dies in Gleichung (20) ein und dividieren Gleichung (20) durch Gleichung (21), so ergibt sich:

$$\frac{p}{p'} = \left(1 + \frac{n}{N}\right) \cdot e^{\frac{n}{N}}.$$

Vernachlässigt man den ersten Faktor, wie früher, so bekommt man:

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N},$$

vernachlässigt man den zweiten Faktor, so bekommt man:

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N},$$

was mit der Gleichung:

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N}$$

identisch ist[1]).

[1]) Die kinetische Ableitung des Raoultschen Gesetzes durch G. Jaeger, Wien. Ber. (IIa) **122**, 979 (1913) weist einige Fehler auf. So wird der thermische Druck des Lösungsmittels im reinen Zustand gleich seinem thermischen Partialdruck in verdünnter Lösung gesetzt, und es wird ferner ein Unterschied zwischen der Verdampfungswärme einer Lösung, für die das Gesetz $Pv = nRT$ gilt, und der Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels angenommen.

Will man noch das Gesetz für die Siedepunktserhöhung kinetisch herleiten, so kann man das reine Lösungsmittel bei der Temperatur T und die verdünnte Lösung bei der Temperatur $T + \Delta T$ betrachten, bei welcher ihr Dampfdruck gleich dem des reinen Lösungsmittels von der Temperatur T ist. Für das reine Lösungsmittel gilt dann wieder rein kinetisch:

$$\frac{n_D \cdot v_D}{v_D - b_D} = n_{Fl} \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}} \cdot \frac{v_{Fl}}{v_{Fl} - b_{Fl}}, \tag{17a}$$

für die verdünnte Lösung nach Gleichung (18):

$$\frac{n_D \cdot v_D}{v_D - b_D} = n_{Fl}' \cdot e^{-\left(\frac{\lambda}{R(T + \Delta T)} + n'\right)} \cdot \frac{v_{Fl}'}{v_{Fl}' - b_{Fl}'}. \tag{18a}$$

Unter Berücksichtigung der nahen Gleichheit von n_{Fl} und n_{Fl}', v_{Fl} und v_{Fl}', b_{Fl} und b_{Fl}' ergibt dann die Gleichsetzung der beiden Ausdrücke (17a) und (18a):

$$\frac{\lambda}{RT} = \frac{\lambda}{R(T + \Delta T)} + n'$$

oder:

$$n' = \frac{n}{N} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + \Delta T}\right) = \frac{\lambda}{RT^2} \cdot \Delta T,$$

bzw.:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\lambda} \cdot \frac{n}{N}, \tag{22}$$

womit das Arrheniussche Gesetz für die Siedepunktserhöhung ΔT kinetisch hergeleitet ist. ΔT ergibt sich aus der Verdampfungswärme λ, dem Verhältnis $\frac{n}{N}$ der Molzahlen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel und dem Faktor RT.

8. In Analogie zu der unter 7. gegebenen kinetischen Deutung der molekularen Dampfdruckverminderung (bzw. Siedepunktserhöhung) können wir auch die molekulare Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Lösung unter der Voraussetzung gleicher Molekulargrösse für die flüssige und feste Phase kinetisch plausibel machen[1]).

Zwischen der Oberfläche eines festen kristallisierten Stoffes und seiner mit ihm im Gleichgewicht befindlichen Schmelzflüssigkeit wird ebenso wie zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf eine Grenzschicht bestehen. Pro Zeit- und Flächeneinheit wird es eine bestimmte Anzahl Mal geschehen, dass heftig um ihre Gleichgewichts-

[1]) Eine andere Ableitung siehe bei G. Jaeger, Wien. Ber. (IIa) 122, 979 (1913).

lagen schwingende Moleküle der festen Phase sich aus dem Raumgitter unter Leistung einer bestimmten Arbeit losreissen und die Grenzschicht unter Übertritt in die Flüssigkeit passieren. Die Arbeit, welche ein Molekül zu leisten hat, wenn es von der festen Phase in die flüssige übertritt, setzen wir gleich $\frac{\Sigma}{N_{Av}}$ d. h. gleich dem Quotienten aus molekularer Schmelzwärme und Avogadroscher Zahl. Nur Moleküle, deren kinetische Schwingungsenergie diesen Betrag übersteigt, können aus dem Raumgitter austreten. Die Zahl dieser „befähigten" Moleküle wird von der Höhe der Schmelztemperatur T abhängen, da wir auch für die Moleküle des Raumgitters mit hier genügender Genauigkeit das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz annehmen können. Ebenso wie wir die Zahl v_{Fl} der aus einer Flüssigkeit pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden Moleküle nach Gleichung (15):

$$v_{Fl} = k_{Fl} . n_{Fl} . a_{Fl} . e^{-\frac{\lambda}{RT}}$$

gesetzt haben, wo k_{Fl} ein Proportionalitätsfaktor, n_{Fl} die Zahl der Flüssigkeitsmoleküle in der Volumeinheit, a_{Fl} der wahrscheinlichste Wert der Geschwindigkeit der fortschreitenden Molekülbewegung, λ die molekulare Verdampfungswärme und T die Gleichgewichtstemperatur ist, werden wir jetzt setzen:

$$v_F = k_F . n_F . a_F . e^{-\frac{\Sigma}{RT}} . \tag{23}$$

In Gleichung (23) ist v_F die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit aus dem Raumgitter tretenden Moleküle, k_F ein Proportionalitätsfaktor, n_F die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit der festen Phase, a_F die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der schwingenden Molekülbewegung, Σ die molekulare Schmelzwärme und T die Gleichgewichtstemperatur[1]).

Ebenso wie wir ferner die Zahl der Dampfmoleküle, welche pro Zeit- und Flächeneinheit die Grenzschicht zwischen einer dampfförmigen und flüssigen Phase passieren, nach Gleichung (14) zu:

$$v_D = k_D . n_D . a_D$$

setzen, werden wir jetzt, da auch die Flüssigkeitsmoleküle unter Arbeitsgewinn die Grenzschicht nach dem festen Körper hin passieren können, die Gültigkeit der Gleichung:

$$v_{Fl} = k_{Fl} . n_{Fl} . a_{Fl} \tag{24}$$

[1]) Je grösser die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit der festen Phase ist und je schneller sie schwingen, um so mehr werden pro Zeiteinheit in die Flächeneinheit der Grenzschicht hineingelangen.

annehmen können. Da beim Schmelzpunkt die Zahlen ν_F und ν_{Fl} und ebenso die wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten der fortschreitenden und schwingenden Molekülbewegung α_{Fl} und α_F gleich sein müssen, so gilt weiter für das Schmelzgleichgewicht eines reinen Stoffes:

$$k_{Fl} . n_{Fl} = k_F . n_F . e^{-\frac{\Sigma}{RT}} . \tag{25}$$

Hat man nun weiter eine verdünnte Lösung, in welcher n gelöste Mole auf N Mole des Lösungsmittels kommen, so ist die Gefriertemperatur, bei der nur reines Lösungsmittel auskristallisieren soll, eine niedrigere $(T - \Delta T)$ als bei dem reinen Lösungsmittel. Wenn jetzt die Lösungsmittelmoleküle aus der Lösung in die Grenzschicht eintreten wollen, müssen sie erst die gelösten Moleküle auf ein kleineres Volumen, wie S. 204 geschildert, zusammendrängen, wozu pro Mol gefrierenden Lösungsmittels die Arbeit $\frac{n}{N_{Av}} \cdot R(T - \Delta T)$ zu leisten ist.

Wenn umgekehrt Moleküle aus der festen Phase in die Lösung gelangen, so wird die Arbeit $\frac{n}{N_{Av}} \cdot R(T - \Delta T)$ gewonnen werden. Von den Molekülen des festen Lösungsmittels ist also beim Passieren der Grenzschicht nur mehr eine Arbeit:

$$\frac{\Sigma}{N_{Av}} - \frac{n}{N_{Av}} \cdot R(T - \Delta T)$$

zu leisten. Da in dem Arbeitsausdruck der erste Summand überwiegt, so passieren die Lösungsmittelmoleküle nach wie vor die Grenzschicht von der Seite der Lösung nach dem festen Stoff unter Arbeitsgewinn. Da somit alle Lösungsmittelmoleküle befähigt sind, von der Flüssigkeitsseite her, die Grenzschicht zu passieren, so wird entsprechend S. 204 ff. die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit die Grenzschicht durchsetzenden Flüssigkeitsmoleküle durch den Ausdruck:

$$\nu_{Fl}' = k_{Fl} . n_{Fl}' . \alpha_{Fl}'$$

gegeben sein. Die Zahl der Moleküle, welche aus der festen Phase pro Zeit- und Flächeneinheit in die flüssige übertreten, wird entsprechend Gleichung (23) aber:

$$\nu_F' = k_F . n_F' . \alpha_F' . e^{-\left[\frac{\Sigma}{R(T - \Delta T)} - \frac{n}{N_{Av}} \cdot \frac{R(T - \Delta T)}{R(T - \Delta T)}\right]}$$

sein. Wegen des Schmelzgleichgewichts gilt dann:

$$k_{Fl} . n_{Fl}' = k_F . n_F' . e^{-\left(\frac{\Sigma}{R(T - \Delta T)} - \frac{n}{N_{Av}}\right)} . \tag{26}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (25) und der nahen Gleichheit von n_{Fl} und n_{Fl}' sowie von n_F und n_F' wird dies weiter:

$$e^{-\frac{\Sigma}{RT}} = e^{-\left[\frac{\Sigma}{R(T-\Delta T)} - \frac{n}{N_{Av}}\right]}$$

oder:

$$\frac{\Sigma}{RT} = \frac{\Sigma}{R(T-\Delta T)} - \frac{n}{N_{Av}}$$

bzw.:

$$\frac{n}{N} = \frac{\Sigma}{R}\left(\frac{1}{T-\Delta T} - \frac{1}{T}\right) = \frac{\Sigma}{R}\frac{\Delta T}{T^2}.$$

Wir erhalten somit endlich für die Gefrierpunktserniedrigung der verdünnten Lösung:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Sigma} \cdot \frac{n}{N}, \tag{27}$$

womit das van 't Hoffsche Gesetz für die Gefrierpunktserniedrigung kinetisch abgeleitet ist. Die Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich aus der Schmelzwärme Σ, dem Verhältnis $\frac{n}{N}$ der Molzahlen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel und RT^2.

Nach F. A. Lindemann[1]) kann man sich vorstellen, dass beim Schmelzpunkt eines reinen kristallisierten Stoffes die um Raumgitterpunkte als Gleichgewichtslagen schwingenden Atome bzw. Moleküle sich durch Zusammenstoss direkt berühren, während dies bei tieferen Temperaturen nicht der Fall ist. Durch den direkten Zusammenstoss der Moleküle beim Schmelzpunkt wird die dauernde Aufrechterhaltung von Gleichgewichtslagen unmöglich gemacht, die Atome bzw. Moleküle können aneinander vorbeischlüpfen, der Stoff wird flüssig.

Während die Lindemannsche Auffassung des Schmelzpunktes eine kinetische Anschauung für das Schmelzen eines festen, mit seiner reinen Schmelze in Berührung stehenden Stoffes gewährt, bietet die oben entwickelte Auffassung eine solche für das Schmelzen eines mit einer Lösung im Gleichgewicht befindlichen festen Stoffes und verdeutlicht das Zustandekommen der Erniedrigung des Gefrierpunktes. Erhitzen wir einen reinen festen Stoff nur ganz wenig über seinen Schmelzpunkt, so wird er, da die Moleküle beim Schmelzpunkt bis zur direkten Berührung schwingen und durch direkten Stoss das Raumgitter zusammenbricht, oberflächlich und auch an vielen Stellen im Innern zu schmelzen beginnen, ebenso wie eine eben über den Siedepunkt erhitzte Flüssigkeit oberflächlich und im Innern verdampft.

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1911; Physik. Zeitschr. 11, 609—612 (1910).

Überschreitungserscheinungen finden beim Schmelzen nur höchst selten statt. Da beim Schmelzpunkt des reinen festen Stoffes das Raumgitter zusammenbricht, so ist die Schmelztemperatur die höchste Temperatur, bei welcher der feste kristallisierte Stoff schmelzen kann. Der feste kristallisierte Stoff kann aber bereits bei tieferen Temperaturen schmelzen, wenn er mit einer Lösung zusammengebracht wird. Das Raumgitter bleibt dann zwar bestehen, aber oberfächlich treten Moleküle aus dem Raumgitter in die flüssige Phase über. Je konzentrierter die Lösung ist, um so leichter können Moleküle der festen Phase in die Grenzschicht eintreten und somit in die flüssige Phase übergehen, bei einer um so tieferen Temperatur vermag also der feste kristallisierte Stoff die entsprechende Anzahl von Molekülen zur Gleichgewichtseinstellung in die flüssige Phase zu senden.

9. In der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, dass man auf Grund der van der Waalsschen Anschauungen eine kinetische Theorie für verdünnte Lösungen durchführen kann, wenn man die folgenden zwei Grundannahmen macht:

Die Volumina des reinen flüssigen Lösungsmittels und des aufzulösenden reinen festen Stoffes addieren sich zu dem Volumen der verdünnten flüssigen Lösung;

und:

Die Volumkorrektionsgrösse b der verdünnten Lösung setzt sich additiv aus den beiden Volumkorrektionsgrössen zusammen, die dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff zugeschrieben werden müssen.

Aus diesen beiden Annahmen folgt kinetisch die Gleichheit des thermischen Druckes von reinem Lösungsmittel und verdünnter Lösung bei gleichen äusseren Bedingungen von Druck und Temperatur. Vermöge der Gleichheit des thermischen Druckes lassen sich dann das van 't Hoffsche Gesetz $Pv = nRT$, sowie das Raoultsche Gesetz der Dampfdruckverminderung, wie auch endlich das Arrheniussche Gesetz der Siedepunktserhöhung und das van 't Hoffsche Gesetz der Gefrierpunktsverminderung kinetisch ableiten. Die von Ed. Riecke[1]) ausgearbeitete Theorie der Diffusion zeigt, wie noch erwähnt sei, dass noch ein weiteres Erscheinungsgebiet der verdünnten Lösungen bereits kinetisch behandelt werden kann.

Zum Schlusse sei noch betont, dass, weil die van der Waalssche Theorie für reine Flüssigkeiten nicht ausreicht, sie natürlich auch für

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 564—567 (1890).

verdünnte oder konzentrierte Lösungen nicht befriedigen kann. Es kann sich daher bei allen Versuchen einer kinetischen Lösungstheorie solange nur um kinetische Deutungen oder um ein kinetisches Plausibelmachen handeln, bis eine verbesserte kinetische Theorie der reinen Flüssigkeiten vorliegt. Wenn eine solche Theorie etwa unter Berücksichtigung der wirklichen Molekülgestalt und Zugrundelegung Boltzmann-van der Waalsscher Kräfte, d. h. solcher molekularer Anziehungskräfte, die nur auf Dimensionen gleich einem Moleküldurchmesser merklich wirken, vorhanden sein wird, dann wird natürlich auch eine neue, bessere kinetische Theorie der Lösungen unter den gleichen Annahmen auszuarbeiten sein.

Danzig, Anorgan-chem. u. elektrochem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule, September 1916.

Diffusionsgrösse und Atomdurchmesser der Radiumemanation.

Von

Elisabeth Róna.

(Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Universität Budapest.)

(Eingegangen am 22. 12. 16.)

Wenn ein Elektrolyt gelöst wird, verbindet sich das Ion mit dem Lösungsmittel und bildet grössere Komplexe.

Ob das Wasserstoffion freie Ladungen besitzt, um sich mit dem Lösungsmittel zu verbinden, ist bis jetzt nicht sicher festgestellt worden. Dass die Edelgase keine freien Ladungen besitzen und daher keine Hydrate im Sinne der chemischen Hydratation bilden, wissen wir bestimmt, so dass bei diesen nur die Attraktionskräfte wirksam sein können. Wenn es also gelingt, den Atomradius eines solchen Gases zu bestimmen, so erhält man den richtigen Wert, da durch Hydratbildung keine grösseren Werte vorgetäuscht werden.

Die Diffusionskonstante ist dem Atomradius proportional; durch experimentelle Bestimmung der ersteren kann also der Wert des zweiten mit Hilfe der molekularkinetischen Diffusionsformel von Einstein und Smoluchowski[1]) berechnet werden.

Herr Dr. G. v. Hevesy hat mich auf diese Fragen aufmerksam gemacht und mich dazu angeregt, die Diffusionskonstante der Radiumemanation zu ermitteln, da sie zu solchen Bestimmungen ganz besonders geeignet ist, weil ihre Konzentration mit der elektroskopischen Methode leicht bestimmt werden kann.

Die Diffusionskonstante der Radiumemanation hat Wallstabe[2]) schon früher bestimmt und ihren Wert 0·066 qcm Tag^{-1} gefunden. Dieser Wert ist aber zu klein um als richtig angenommen werden zu können, denn wäre er richtig, so müsste der Atomradius $40 . 10^{-8}$ oder noch grösser sein. Einen so grossen Durchmesser besitzen aber nur

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 47, 463 (1915).

[2]) Physik. Zeitschr. 4, 721 (1903).

viel kompliziertere Moleküle, wie z. B. Mannit, Resorzin oder kolloidale Teilchen.

Darum habe ich die Diffusionskonstante der Emanation nochmals bestimmt, und zwar in Wasser, Äthylalkohol, Benzol und Toluol.

Experimenteller Teil.

Zu meinen Versuchen verwendete ich in destilliertem Wasser gelöstes $RaCl_2$. Die Lösung enthielt 0·4—0·5 mg des genannten Radiumsalzes[1]), welches durch Sieden in ein zweites mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäss gebracht wurde. Auf diese Weise gewann ich die Radiumemanation. Die Diffusionskonstante habe ich nach der Graham-Stefanschen Methode bestimmt. Bei diesem Vorgehen kommt die diffundierende Lösung unter einer vertikalen Flüssigkeitssäule zu liegen und bildet bei der Diffusion die unterste Schicht. Um die Konvektion zu verhindern, gab ich ein wenig Harnstoff oder Glyzerin zur Emanationslösung.

Die verschiedene Konzentration der untereinander liegenden Schichten ergibt eine Verhältniszahl, aus der die Diffusionskonstante nach der folgenden Gleichung berechnet werden kann:

$$D = \frac{h^2}{4TK}.$$

Da bedeutet: h die Schichthöhe in Zentimeter,
T die Diffusionszeit in Tagen,
K die Funktion der Schichtkonzentrationsverhältnisse, deren Wert von der von Kawalki[2]) modifizierten Stefanschen Tabelle geliefert wird.

Die Versuchseinrichtung war der Schefferschen[3]) analog, mit den Modifikationen, welche dadurch bedingt waren, dass mit radioaktiven Gasen gearbeitet wurde und daher sehr gut schliessende Gefässe in Verwendung genommen werden mussten.

Eine mit Vakuumhahn verschliessbare Bürette war in das zylinderförmige Diffusionsgefäss eingeschmolzen und reichte bis an seinen Boden. Die ebenfalls mit Vakuumhahn montierte Ausflussröhre war am platten Deckel des Diffusionsgefässes angeschmolzen. Bei Inhalt der

[1]) Für die Überlassung dieses Präparates möchte ich dem Herrn a. o. Prof. Dr. Körösy und den Herren Dozenten Hevesy u. Weszelszky auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

[2]) Wied. Ann. 52, 185 (1894).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 390 (1883).

Bürette von 14·92 ccm war die zu meinen Experimenten gebrauchte Flüssigkeitsmenge 59·68 ccm. Die Schichthöhe wurde, wie es üblich ist, mit dem Kathetometer bestimmt. In der Berechnung wurde das Mittel der drei unteren Schichten benutzt, die vierte Schicht gab etwas verschiedene Werte und wurde in jedem Versuch besonders berücksichtigt.

Bei den Versuchen wurde streng auf die Konstanthaltung der Temperatur geachtet. Meine Versuche waren in einem mit Gasofen und Regulator versehenen Zimmer durchgeführt worden. Die Temperatur schwankte vom September bis April zwischen 25—27°, im Sommer wurden die Versuche in einem Kellerlokal mit hochangebrachtem Fenster gemacht. In beiden Räumen schwankte die Temperatur während eines Versuches um $\pm 0{\cdot}2^{\circ}$.

Das Diffusionsgefäss war an einer sehr massiven Holzplatte mit Eisenklammern erschütterungsfrei befestigt.

Das Unterschichten dauerte ungefähr eine Stunde. Die Trennung der Flüssigkeit in vier gleichmässige Schichten geschah durch Herablassen von je 14·92 ccm einer schweren Flüssigkeit. In Anwendung kamen CCl_4 bei Wasser und Benzol, Olivenöl bei Äthylalkohol und Glyzerin bei Versuchen mit Toluol. Die Diffusionszeit ist hier für die erste und zweite Schicht vom Beginn der Niederströmung bis zu der halben Abtrennung der betreffenden Schicht gerechnet. Für die dritte und vierte Schicht ist sie vom Beginn der Abtrennung der dritten Schicht berechnet, da man die Diffusion zu dieser Zeit als beendet betrachten kann.

Die verdrängten Flüssigkeitsmengen wurden in einem mit Vakuumhähnen versehenen Gefässe einzeln aufgefangen. Der Emanationsgehalt der einzelnen Schichten ist, wie üblich, mit dem Elektroskop[1]) bestimmt worden. Die Ladung des Elektroskops geschah mit 220 Volt negativer Ladung. Die Ablesungen habe ich 3·5 Stunden nach der Einführung der Emanation vorgenommen, da zu dieser Zeit die Emanation mit dem aktiven Niederschlag im Gleichgewichte ist. Da die Bestimmungen für die vier Schichten nicht zu gleicher Zeit erfolgen konnten, musste eine Korrektion, in der die Zerfallskonstante[2]) der Emanation berücksichtigt war, bei der Berechnung herangezogen werden. Die so erhaltenen Werte ergaben die relative Emanationskonzentration der einzelnen Schichten.

Da meine Versuche nicht bei derselben Temperatur vorgenommen wurden, habe ich, um sie miteinander vergleichen zu können, alle auf

[1]) **Rutherford**, Radioactive Substances and their Radiation. p. 92. 1912.

[2]) Ebenda **Appendix C**.

18° umgerechnet. Den Temperaturkoeffizienten habe ich nach den Berechnungen von Nernst[1]) und den Versuchen von Schumeister[2]), Long[3]) und Weber[4]) 2·6% gewählt.

Im folgenden teile ich die ausführliche Beschreibung eines Versuches mit:

Schicht	Emanationsgehalt in 14·92 ccm	Emanationsgehalt in 1 ccm	per 10 Mille	Stefansche Zahl	$D_{16\cdot5^0}$	D_{18^0}
I	1·94	0·130	12·23	0·8316	0·912	0·947
II	74·85	5·03	472·8	0·6929	0·883	0·917
III[5])	514·35	34·55	3248·0	—	—	—
IV	994·46	66·65	6267·0	0·5539	1·007	1·045
					Mittel	0·970

	$\frac{h^2}{4}$
I	0·739 cm
II, III, IV	0·600 cm

	Versuchsdauer in Tagen
I	0·974
II	0·980
III, IV	1·077

Aus zehn weiteren Versuchen erhaltene Mittelwerte:

0·942
0·975
0·945
0·888
1·077
0·910
1·023
1·110
0·995
Mittel 0·985

Aus dieser Zusammenfassung folgt, dass die Diffusionskonstante der Emanation im Mittel 0·985, d. h. nahezu 1 ist, was den Voraussetzungen durchaus entspricht. Die Abweichung vom Mittelwert beträgt immerhin 10%, doch wenn wir bedenken, dass die Bestimmung der Diffusion mit sehr viel technischen Schwierigkeiten verbunden ist und die Fehlergrenze in der Strahlungsmethode 1—2% ist, können wir das oben erwähnte Ergebnis als zufriedenstellend betrachten.

Im folgenden teile ich meine Versuchsergebnisse mit Äthylalkohol,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 614 (1888).
[2]) Wien. Ber. **79**, 603 (1879).
[3]) Wied. Ann. **9**, 613 (1880).
[4]) Wied. Ann. **7**, 469 (1880).
[5]) Die Diffusionskonstante für die dritte Schicht habe ich aus bekannten Gründen nicht berechnet. Siehe Scheffer, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 394 (1888).

Benzol und Toluol mit. Die Versuchsanordnung war mit der oben erwähnten identisch.

Den Äthylalkohol habe ich aus einem Handelspräparat durch Reinigen, Trocknen über Pottasche, *CaO* und fraktionierte Destillation gewonnen. Die Diffusionskonstante aus fünf Versuchen hat die folgenden Werte ergeben:

	2·258
	2·493
	2·140
	2·478
	2·301
Mittel	2·332

Das Benzol war ein chemisch reines, thiophenfreies Kahlbaumsches Präparat. Die erhaltenen Werte sind:

	2·080
	2·006
Mittel	2·043

Das Toluol habe ich aus einem Kahlbaumschen Handelspräparat durch mehrmaliges Waschen mit konz. HCl und konz. H_2SO_4 und Wasser gereinigt und fraktioniert.

Die Diffusionskonstante war:

	2·231
	2·395
Mittel	2·313

Berechnung.

Die molekularkinetische Diffusionsformel von Einstein[1]) und Smoluchowski[2]) ist:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi \eta S}, \quad \text{woraus sich} \quad S = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi \eta D}$$

berechnet, wo:

R die Gaskonstante $= 8{\cdot}31 . 10^7$,

T die absolute Temperatur $= 291$,

η_{18}[3]) die Viskosität,

N die Avogadrosche Konstante $= 6{\cdot}2 . 10^{23}$,

D die Diffusionskonstante in absoluten Einheiten

bedeuten.

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] **17,** 549 (1905); **19,** 289 (1906).

[2]) Ann. d. Phys. [4] **21,** 756 (1906).

[3]) Die Werte der Viskositäten von Wasser und Äthylalkohol habe ich aus Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen entnommen, ihre Werte für Benzol und Toluol habe ich experimentell bestimmt.

Für Wasser ist:

$$D = \frac{0{\cdot}985}{86400} = 1{\cdot}14\,.\,10^{-5},$$

$$\eta_{18} = 0{\cdot}0105\,.$$

Aus diesen Werten berechnet, ergibt sich für S der Wert $1{\cdot}75\,.\,10^{-8}$.

Für Äthylalkohol ist:

$$D = \frac{2{\cdot}332}{86400} = 2{\cdot}69\,.\,10^{-5},$$

$$\eta_{18} = 0{\cdot}01239, \quad S = 0{\cdot}63\,.\,10^{-8},$$

für Benzol:

$$D = \frac{2{\cdot}043}{86400} = 2{\cdot}36\,.\,10^{-5},$$

$$\eta_{18} = 0{\cdot}00669, \quad S = 1{\cdot}30\,.\,10^{-8}$$

für Toluol:

$$D = \frac{2{\cdot}313}{86400} = 2{\cdot}67\,.\,10^{-5},$$

$$\eta_{18} = 0{\cdot}006124, \quad S = 1{\cdot}24\,.\,10^{-8}.$$

Wenn wir also den Atomdurchmesser für verschiedene Lösungsmittel berechnen, bekommen wir verschiedene Werte, die Abweichungen bei Wasser, Benzol und Toluol sind nicht sehr gross, grösser ist die Abweichung bei Äthylalkohol. Diese Verschiedenheiten rühren von der Inkonstanz der in der Formel vorkommenden ηD-Werte her[1]). Denn wäre dieser Wert konstant, so würden alle Atomdurchmesser für verschiedene Lösungsmittel gleich sein. Solange wir mit der Einstein-Smoluchowskischen Formel arbeiten müssen, können wir auf bessere Übereinstimmung nicht rechnen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist die Diffusionskonstante der Radiumemanation in Wasser, Äthylalkohol, Benzol und Toluol bestimmt worden. Dieser Wert ist für Wasser 17 mal, für Toluol 6 mal grösser als die entsprechenden Werte von Wallstabe.

Mit Hilfe der Diffusionskonstante wurde der Atomradius der Emanation aus der Einstein-Smoluchowskischen molekularkinetischen Diffusionsformel berechnet.

Zwischen der Diffusionskonstante und der Viskosität wurde keine Proportionalität gefunden.

[1]) Svedberg, Exist. d. Mol. S. 60, 1912: Thovert fand für verschiedene Lösungsmittel $\eta D = 98$. Svedberg hat grössere Werte gefunden: für Wasser 110, ich habe für Wasser 119, für Benzol 156·6, Toluol 163 und für Äthylalkohol den sehr grossen Wert von 339 berechnet.

Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle.

Von

J. Czochralski.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 8. 16.)

Die Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit (KG) geht, wie Tammann gezeigt hat[1]), bei den nichtmetallischen Stoffen in der Regel glatt von statten. Bei den Metallen konnte dagegen infolge deren Undurchsichtigkeit das Tammannsche Verfahren nicht angewandt werden. Einige Untersuchungsergebnisse des Verfassers legten es nahe, die Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallen auf einfache Weise durchzuführen. Das Verfahren beruht auf der Messung der Höchstgeschwindigkeit, mit der man einen dünnen Kristallfaden des betreffenden Metalles aus seiner Schmelze kontinuierlich ziehen kann, ohne dass ein Abreissen des Fadens erfolgt.

Die erforderliche, in Fig. 1 wiedergegebene Vorrichtung besteht aus dem Stativ S, der Führungsscheibe F'' mit den beiden Führungen F' für den Seidenfaden F, an dem ein Mitnehmer M aus Glas für den Kristallfaden K befestigt ist. Die Schmelze Sch befindet sich in einem Holzkohlentiegel H mit einer seitlichen Bohrung für das Thermometer. Durch ein leicht regulierbares Uhrwerk U kann der Seidenfaden F leicht aufwärts und abwärts bewegt werden. Zur Messung der Geschwindigkeit dient der Zeiger Z und die Millimeterskala MS. Um das Anhaften der Schmelze an dem Mitnehmer M zu erleichtern, versieht man dessen Spitze a (Fig. 2) durch Reiben in dem halberstarrten breiigen Metall mit einem dünnen Metallüberzug.

Für die Versuchsausführung wird der Mitnehmer M in das flüssige, etwas überhitzte Metall getaucht und der Apparat, nachdem sich die Temperatur des Schmelzpunktes eingestellt hat, in Tätigkeit gesetzt. Infolge der Kapillarkraft zieht der Mitnehmer M zunächst eine kleine

[1]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen 1903.

Menge des flüssigen Metalles empor, das beim Passieren der Kristallisationsgrenze $e-e$ (Fig. 3) in einer gewissen gleichbleibenden Entfernung von der Schmelze erstarrt und neue Mengen des flüssigen Metalles nach sich zieht. Bei übereinstimmender Geschwindigkeit werden lange zylindrische Fäden erzielt, während Unterschiede in der Ganggeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Kristallisation ein Verdicken, bzw. bei zurückbleibender Kristallisationsgeschwindigkeit ein

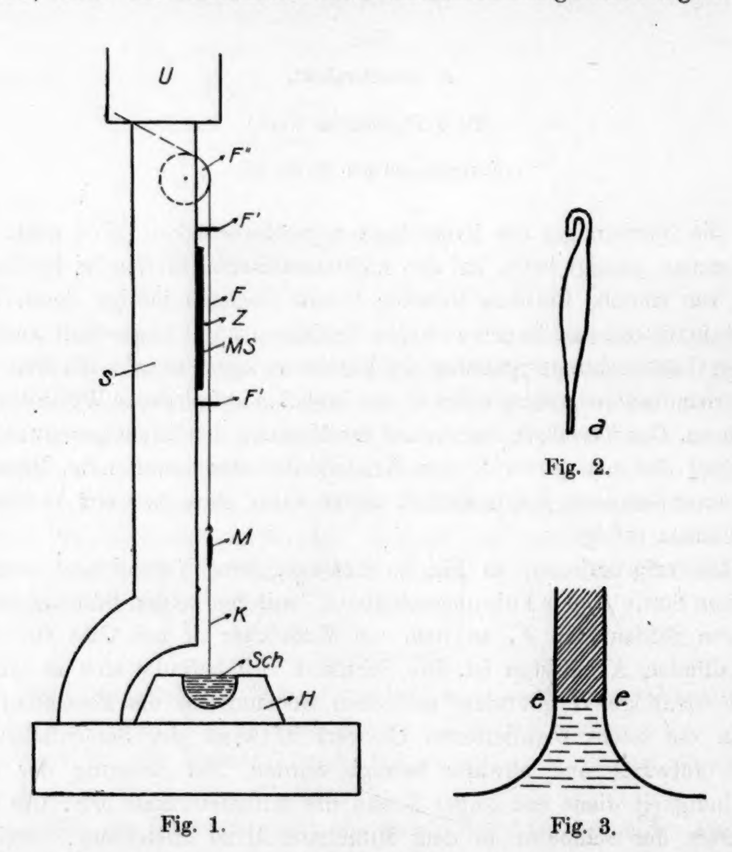


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Verjüngen und Abbrechen des Kristallfadens zur Folge haben. Durch geeignete Ätzverfahren konnte man nachweisen; dass es sich in der Tat um homogene langgestreckte Kristallnadeln handelte.

In der Zahlentafel ist die Kristallisationsgeschwindigkeit einiger Metalle in der Nähe des Schmelzpunktes wiedergegeben. Unterkühlungen wurden nur bei Zinn, und zwar nur in einem Fall beobachtet; die Unterkühlung erstreckte sich bis auf 2° unterhalb des Schmelzpunktes,

eine Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit innerhalb dieses Gebietes war nicht zu beobachten[1]).

Zahlentafel.

Metall	Schmelzpunkt	KG in mm pro Minute etwa	Durchmesser des zylindrischen Metallfadens in mm	Länge der erhaltenen Kristallfäden in mm	Ätzmittel
Zinn	232°	90	0·2, 0·5, 1·0	bis 150	Kaliumchlorat-Salzsäure (1 + 1000)
Blei	320°	140	0·2, 0·5, 1·0	bis 120	Salzsäure 1·12
Zink	416°	100	0·2, 0·5, 1·0	bis 190	Salzsäure 1·12

[1]) Über die allgemein-theoretischen Schlussfolgerungen s. auch J. Czochralski, Veränderung der Korngrösse und der Korngliederung in Metallen, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1916 (im Erscheinen).

Das absolute System der Farben.

Zweite Abhandlung.

Von

Wilhelm Ostwald.

(Eingegangen am 3. 2. 17.)

In einer ersten Mitteilung[1]) über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass die Grössen der allgemeinen Farbengleichung $r+w+s=1$ (r = reine Farbe, w = Weiss, s = Schwarz) bei ihrer Messung absolute Werte geben, nämlich solche, welche von allen anderen Bestimmungen und Beziehungen unabhängig sind. Sie sind sogar von den Einheiten des Raumes, der Zeit und der Energie unabhängig und können in solcher Beziehung absolut in einem noch höheren Sinne genannt werden, als die gewöhnlich absolut genannten Masszahlen der Physik, welche sich von den Einheiten von Raum, Zeit und Energie abhängig erweisen.

Durch diese allgemeine Gleichung werden zwei von den drei Bestimmungsstücken jeder Farbe festgestellt, und es ist willkürlich, welches Paar man bevorzugt. Die genauere Untersuchung der psychophysischen Verhältnisse des Farbensehens haben ergeben, dass am zweckmässigsten Weiss und Schwarz als unmittelbar anzugebende Werte behandelt werden. Demgemäss sind in der Charakteristik oder der Kennziffer jeder analysierten Farbe die Werte für w und s unmittelbar anzugeben, wodurch man für die Kenntnis der Reinheit auf die Ausführung einer kleinen Rechnung gemäss der Formel $r=1-w-s$ angewiesen ist.

Zur vollständigen Kennzeichnung einer Farbe gehört nun als drittes unabhängiges Datum die Angabe der Stelle des Farbenkreises, den die enthaltene reine Farbe einnimmt. Selbst wenn man Anfangspunkt und Fortschrittssinn als festgestellt ansieht und zur Einteilung das Prinzip der inneren Symmetrie benutzt, bleibt doch für den Farbton eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung des beleuchtenden Lichtes sowie von der subjektiven Beschaffenheit des Auges übrig. Dieses Element der Farbe teilt deshalb, wie a. a. O. dargelegt wurde, nicht die ab-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 129 (1916).

solute Beschaffenheit mit jenen anderen Elementen und bedarf deshalb einer besonderen Festlegung.

Um eine erstmalige Anschauung von der Beschaffenheit eines rationellen Farbenkreises zu gewinnen, habe ich unter Benutzung weissen Tageslichtes den für mein Auge gültigen Farbenkreis in 100 gleichabständigen Stufen hergestellt. Dieser Kreis dient als Grundlage für einen in Vorbereitung befindlichen Farbenatlas mit rund 3000 analysierten Farben in systematischer Verteilung und somit für alle künftigen Arbeiten, die mit diesem Atlas ausgeführt oder auf ihn bezogen werden. Ich musste mir deshalb die Frage stellen, ob sich für diese Grundlage nicht eine bessere Festlegung beschaffen liesse, als die Aufbewahrung eines oder einiger Exemplare jenes Farbenkreises in Gestalt getünchter Blätter oder Karten, da deren Unveränderlichkeit bei weitem nicht so gut gesichert ist, wie die des internationalen Meters und Kilogramms. Einige Punkte des Kreises lassen sich allerdings durch bestimmte Pigmente hinreichend genau definieren. Dies gilt insbesondere für den Anfangspunkt, das reine Gelb. Aber bei der nicht unerheblichen Verschiedenheit, welche die Farbe der Pigmente, auch wenn sie chemisch gut definiert sind, wie Zinnober, Caput mortuum (Eisenoxyd), Kadmiumgelb (Kadmiumsulfid), je nach der Korngrösse aufweist, ist ein solches Verfahren zu unvollkommen, um allgemeine Anwendung zu haben.

Völlig eindeutig lässt sich dagegen die Zuordnung zu den Farben des Spektrums bewirken. Zwar deckt dieses nur rund $^4/_5$ des Farbenkreises; das fehlende Fünftel mit den purpurroten Farbtönen lässt sich aber durch die grünen Gegenfarben definieren, so dass kein tatsächlicher Mangel besteht.

Den Farben des Spektrums sind nun die Schwingungszahlen der entsprechenden Lichtarten eindeutig zugeordnet. Gibt man also an, welche Schwingungszahlen den im Spektrum vertretenen Farbtönen eines gegebenen rationell geteilten Farbenkreises zukommen, so ist dieser vollkommen eindeutig definiert. Ebenso wie jedes Maß und Gewicht durch seine Beziehung auf die internationalen Urtypen des Meters und Kilogramms festgelegt sind, lässt sich jeder Farbton durch die Angabe der Schwingungszahl des entsprechenden homogenen Lichtes festlegen, und die Definition ist solange absolut gesichert, als ein Exemplar der zugehörigen Zahlentabelle vorhanden und zugänglich ist.

Man gelangt zu einem Vergleich der spektralen Farben mit denen der Aufstriche, aus denen der reelle Farbenkreis besteht, auf folgende Weise: An einem Spektroskop, dessen Messwerk auf Schwingungszahlen,

bzw. Wellenlängen geeicht ist, wird das Okular durch einen einfachen Spalt ersetzt, der den gleichen optischen Ort einnimmt, wie der Schnittpunkt des Fadenkreuzes im Okular. Man kann diese Einstellung bewirken, wenn man letzteres auf eine bestimmte Linie, z. B. Natriumlicht einstellt, und dann bei feststehendem Fernrohr den Spalt so einstellt, dass er die Natriumlinie aufnimmt. Man erkennt dies daran, dass man beim Heranbringen des Auges an den Spalt die vordere Prismenfläche in hellem gelbem Licht leuchten sieht.

Lässt man starkes weisses Licht in den Apparat fallen, so kann man durch Bewegen des Fernrohrs in gleicher Weise jeden Ort des Spektrums mittels der Meßschraube einstellen und sieht die entsprechende Farbe als helle gleichförmige Fläche im Fernrohr. Bringt man neben diesem in deutlicher Sehweite eine Karte mit dem zu bestimmenden Aufstrich in möglichst reiner Farbe an, so bedarf es nur einer kleinen Bewegung des Auges, um beide Farben miteinander zu vergleichen. Man kann so jene Spektralfarbe ermitteln, welche der Farbe des Aufstriches gleich ist, und aus der Ablesung der Schraube ergibt sich die zugehörige Wellenlänge.

Die Genauigkeit der Einstellung habe ich bei fünfmaliger Einstellung etwa gleich einer Stufe des hundertteiligen Farbenkreises gefunden. Durch Wiederholung lässt sie sich natürlich steigern. Sie nähert sich also einigermassen der Schwelle. Durch Abänderung des Verfahrens, so dass beide Farben unmittelbar nebeneinander erscheinen, wofür sich alsbald verschiedene optische Möglichkeiten anbieten, lässt sich eine weitere Steigerung der Genauigkeit bewirken. Zunächst genügt diese grundsätzliche Feststellung der vorhandenen Möglichkeiten, da die experimentelle Ausführung einer entsprechenden messenden Arbeit in eine spätere Phase der Angelegenheit gehört.

Die nachfolgende Tabelle gibt die von mir erhaltene Beziehung zwischen den Nummern meines Farbenkreises und den Wellenlängen des farbgleichen homogenen Lichtes wieder.

Nr.	Wellenlänge	Nr.	Wellenlänge
00	573·4	08	581·0
01	574·4	09	582·0
02	575·2	10	583·8
03	576·0	11	584·2
04	576·9	12	585·6
05	577·9	13	587·0
06	578·9	14	588·1
07	580·0	15	589·1

Nr.	Wellenlänge	Nr.	Wellenlänge
16	591·0	67	483·8
17	593·0	68	484·3
18	595·5	69	484·8
19	598·0	70	485·2
20	601·0	71	485·9
21	605	72	486·6
22	610	73	487·3
23	616	74	488·0
24	626	75	488·7
25	640	76	489·4
44	459	77	490·1
45	463	78	491·0
46	466	79	491·9
47	468·6	80	492·9
48	470·7	81	493·9
49	472·2	82	495·0
50	473·7	83	496·0
51	474·2	84	497·2
52	475·1	85	498·6
53	475·9	86	501·0
54	476·6	87	503·3
55	477·1	88	506·8
56	477·7	89	515·0
57	478·3	90	537
58	478·9	91	554
59	479·4	92	558
60	480·0	93	561
61	480·7	94	563·8
62	481·3	95	565·8
63	482·0	96	567·7
64	482·4	97	569·3
65	482·8	98	570·8
66	483·3	99	572·1

Zwischen 25, dem langwelligen Spektralrot, und 44, dem kurzwelligen Spektralviolett, liegt die spektrale Lücke des Farbenkreises, für deren Farben somit keine Wellenlängen angegeben werden können. Sie sind aber durch die Wellenlängen ihrer Gegenfarben 75 bis 96 definiert. Allerdings wird hierdurch ein neues Element in diesen Teil der Definition hineingebracht, nämlich die Gegenfarbenbeziehung, welche ihrerseits nicht absolut ist, sondern von Beleuchtung und Auge abhängt. Für dieses Fünftel des Farbenkreises versagt somit begrifflich das absolute Verfahren, wenn auch praktisch schwerlich eine merkliche Unsicherheit bedingt wird.

Auf den eigentümlichen Verlauf der Wellenlängen im Farbenkreise habe ich bereits[1]) hingewiesen: es wechseln Gebiete schneller und langsamer Änderung der Farbe mit der Wellenlänge; in gleichem Maße ändert sich der mittlere Fehler der Einstellung. Es ist hier nicht der Ort, auf die theoretische Bedeutung dieses Verhaltens einzugehen; für das vorliegende Problem ergibt dieser Tatbestand die Vergeblichkeit jedes Versuches, ein System der Farben auf etwaige Beziehungen der Wellenlängen zu gründen oder mit Hilfe rein optischer Methoden (Interferenzfarben und dergleichen) die Gesamtheit der Farben darzustellen.

Durch die vorstehende Tabelle ist es nun allgemein möglich geworden, im Falle eines etwaigen Verlustes den Farbenkreis zu rekonstruieren, der den bevorstehenden Publikationen zur Farbenlehre, insbesondere dem Farbenatlas zugrunde liegt.

[1]) Physikalische Zeitschrift 1916, S. 358.

Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen und Korngrösse.

Von

Emil Podszus.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 17.)

Die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen ist auch in letzten Jahren vielfach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen[1]. In fast allen Fällen gestattete die Nernst-Brunnersche Hypothese eine ausreichende Erklärung und quantitative Berechnung. Auftretende Abweichungen lassen sich meist aus der Überlagerung langsam verlaufender Reaktionen in homogener Phase erklären[2], die dann die Reaktionsgeschwindigkeit bedingen.

Der Verfasser wurde bei der Untersuchung von kolloiden Anlagerungen zur Erzeugung plastischer Massen, insbesondere nach Art der Tone giessbarer Massen[3] zur Anätzung schwer löslicher, sogenannter unlöslicher Oxyde mit Säuren geführt, die einige bemerkenswerte Gesetzmässigkeiten zeigte. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Anätzbarkeit feiner Korngrösse in der Grössenordnung von ca. 1 μ. Es wurde dabei selbst bei sonst vollkommen unlöslichen Stoffen eine erhebliche Löslichkeit gefunden, die es erwarten lässt, dass bei genügender Aufbereitung, Säureneinwirkung und Temperatursteigerung eine völlige Lösung in verhältnismässig kurzer Zeit einzutreten vermag; und zwar müsste man eine Lösung im wesentlichen proportional der entwickelten Oberfläche erwarten. Die Versuche zeigten nun als Resultat, dass die Lösungsgeschwindigkeit offenbar in so ausserordentlichem Grade von der Krümmung der Oberfläche abhängt, wie sie sonst selbst bei ganz schwer löslichen Salzen nicht gefunden wurde. Dabei handelt es sich nicht um eine vereinzelte Erscheinung, sondern bei allen untersuchten Stoffen trat sie in gleichem Grade hervor.

[1] Ausführliche Literaturzusammenstellung siehe bei Traube, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 143, 144 (1913).

[2] Nernst, Theor. Chemie, 7. Aufl., S. 610 ff.

[3] Kolloidzeitschrift. XX (1917) H. 1.

Experimenteller Teil.

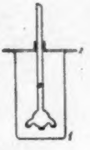
Die Untersuchung wurde zunächst auf fein gemahlenes Pulver aus sehr schwer löslichen Oxyden beschränkt, und zwar von Aluminiumoxyd, Thoroxyd, Zirkonoxyd, die praktisch als unlöslich in Salzsäure anzusehen sind.

Um einigermassen vergleichbare Werte zu gewinnen, wurde auf folgendem Wege versucht, eine reproduzierbare Oberfläche zu erhalten. Die sehr reinen Oxyde wurden zunächst geschmolzen (ThO_2 wurde, nachdem es gepresst war, bis auf 2300° erhitzt), um die ganze Masse möglichst homogen und dicht zu erhalten. Nach dem Zerkleinern auf eine gleichmässige Korngrösse von ca. $^1/_2$ mm folgte ein langandauernder (bis 200 Std.) Mahlprozess in einer Stahlkugelmühle. Um zu möglichst feinen Pulvern zu gelangen, war es nötig, die Kugeln nach Zahl und Grösse von Stoff zu Stoff auszuprobieren. Das Vermahlen geschah trocken. Dadurch wurde ebenso wie beim Nassmahlen ein gleichmässiges sehr feines Pulver erreicht, ferner die durch das Vermahlen hineinkommenden Verunreinigungen, vornehmlich Eisen, erheblich verringert, desgleichen wurde die lange Einwirkung des Lösungsmittels vermieden. Die so gewonnenen Pulver besassen durchweg eine Teilchengrösse unterhalb 3 μ, wie aus der mikroskopischen Beobachtung hervorging. Alle Teilchen zeigten, in Wasser genügend verteilt, lebhafte Brownsche Bewegung, um eine Ruhelage schwingend, nur wenige in der Grössenordnung 0·5 μ zeigten lebhaftes Fortschreiten. Die mikroskopische Beobachtung zeigte, dass die sichtbaren Teilchen fast alle von derselben Grössenordnung waren. Die Bestimmung der durchschnittlichen Teilchengrösse geschah auf zwei Arten. Beide ergeben der Grössenordnung nach das gleiche Resultat. Einmal wurden sie mit einem Zeissschen Okularmikrometer direkt gemessen. Besonders günstig war es, wenn mehrere Teilchen nebeneinander in einer Reihe lagen. Aus den gewonnenen Werten wurde dann der Mittelwert gebildet. So wurden beispielsweise bei einem Pulver von durchschnittlicher Korngrösse 0·8 μ nur 10% der Teilchen über 1 μ gefunden. Das grösste beobachtete Teilchen war 2·5 μ gross. Diese Messung dürfte annähernd den richtigen Wert ergeben, da offenbar nur ein sehr geringer Bruchteil in dem Gebiet mikroskopischer Verzerrung liegt, wie aus der Übereinstimmung mit den nach der zweiten Methode gewonnenen Werten folgt. Danach wurde 0·01 gr Substanz in 100 ccm H_2O sorgfältig verteilt, was auch ohne Anwesenheit stabilisierender Elektrolyte gelang. Eine abgewogene Menge wurde auf den Objektträger gebracht und die sichtbaren Teilchen ausgezählt, und zwar wurde meist das ganze Gesichtsfeld ausgezählt, nachdem sich

die Teilchen gesetzt hatten. Mit Hilfe des spezifischen Gewichts konnte dann, wenn Kugelgestalt angenommen wurde, aus der Zahl der Teilchen der Durchmesser bestimmt werden. Da die Teilchen allergrösstenteils grösser als 0·1 μ waren, so erscheint dieses Verfahren zulässig, weil man wohl annehmen kann, dass die Aufquellung der Oberfläche erst unterhalb dieser Grössenordnung merkbar wird und man bis dahin noch die Eigenschaften der Materie in Masse annehmen darf. Es ergab sich für Al_2O_3 für eine Korngrösse von 2—0·5 μ, als durchschnittliche Grösse 1·8 μ. Teilchen dieser Grössenordnung waren weit im Überschuss (mikroskopische Ausmessung). Für ThO_2 wurde 1—0·5 μ gefunden, als durchschnittliche Teilchengrösse 0·9 μ, desgleichen für ZrO_2 0·8 μ. Durch Auszählen wurde die gleiche mittlere Grössenordnung gefunden, so dass die Masse, die auf die nicht sichtbaren Teilchen verteilt ist, klein sein muss im Vergleich zu der übrigen.

Die Massen waren sehr rein und rein erschmolzen. Die einzige Verunreinigung, die durch das Mahlen hineinkam, war Eisen in der Grössenordnung von 1%.

Die lebhafteste Brownsche Bewegung zeigte entsprechend seiner feinsten Verteilung ZrO_2. Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. Das Pulver befand sich im Becherglase 1 (vgl. nebenstehende Figur), das oben mit der Gummischeibe 2 verschlossen war, die mit einer Öffnung versehen war, in der sich ein für diesen Zweck abgeänderter Wittscher Rührer bewegte. Die Abänderung bestand in zwei seitlichen nach den Ecken reichenden offenen Rohransätzen, die eine vollkommene Durchrührung auch des in den Ecken lagernden Pulvers sicherten. Dieses Becherglas stand in einem Thermostaten, der innerhalb 40 Stunden die Temperatur bis auf weniger als $^1/_{10}{}^0$ konstant zu halten gestattete. Die Heizung geschah durch die strahlende Wärme einiger Kohlefadenlampen, die elektrisch reguliert wurden. Die Rührgeschwindigkeit betrug 980 Touren in der Minute. Nach dem Einsetzen des Glases mit den abgewogenen Mengen in den auf die bestimmte Temperatur geheizten Thermostaten, Einstellung der Rührgeschwindigkeit, wurde die vorgewärmte Säure zugegeben. Nach der Beendigung des Versuches wurde das Becherglas so schnell wie möglich aus dem Thermostaten entfernt, der Inhalt durch ein Filter in eine Messflasche gefüllt und mit dem Waschwasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, von dem dann Portionen zur Analyse genommen wurden. Beim Filtrieren wurde dafür Sorge getragen, dass das Filtrat absolut klar war; dann war auch bei der hohen Säurekonzentration ein Durchgehen nicht sichtbarer Teilchen ausgeschlossen.



Die angewandte Substanzmenge betrug meist 5 gr, der 100 ccm Säure zugegeben wurden. Nach je weiteren 10 Stunden wurden wiederum je 100 ccm hinzugegeben, so dass das Verhältnis zwischen Säure und Pulver annähernd das gleiche blieb. Veränderung der Konzentration durch den Lösungsprozess war bei dem Überschuss der starken Säure unwesentlich. Um eine Änderung der Konzentration durch das Verdampfen zu vermeiden, wurde zunächst eine 20%ige Säure benutzt. Aber auch bei anderen Konzentrationen war am Schluss, wie die Titration zeigte, der Titer nur unwesentlich geändert. In der folgenden Analyse wurde nur die Menge des gelösten Oxydes bestimmt, nachdem die Trennung vom Eisen vollzogen war. Aluminium wurde durch Kalilauge oder Thiosulfat vom Eisen getrennt, mit folgender Umfällung. Desgleichen wurde Zirkon mittels Thiosulfat getrennt und durch Ammoniakumfällung von Alkali befreit. Thoriumoxyd wurde aus dem Oxalat gewonnen.

Resultate.

Tabelle 1.

Temperatur 60°. Säure: HCl 20·02 — 20·1%.

Zeitdauer in Stunden	Gelöste Menge von Al_2O_3	ThO_2	ZrO_2	in %
1/4	1·7	0·45	0·56	—
1/2	1·8	0·50	0·59	—
1	1·94	0·88	0·73	—
5	2·3	0·82	1·14	—
10	2·65	0·93	1·24	—
20	3·7	1·26	1·51	—
30	4·0	1·37	1·62	—
40	5·06	1·49	1·70	—

Die Versuche wurden mit zwei Pulverproben derselben Mahlung parallel angestellt.

Tabelle 2 zeigt an dem Beispiel der Tonerde gleicher Mahlung wie bei 1, dass die gewonnenen Werte keine Zufallswerte sind.

Tabelle 2.

Al_2O_3	Temperatur 60°.	HCl 20%
1/4 Std.	1·66%	—
1/2 „	1·78 „	—
10 „	2·56 „	—
40 „	5·00 „	

Eine Portion anderer Mahlung zeigte die gleiche Abnahme, nur war die gelöste Menge etwas grösser, da das Korn feiner war.

Al_2O_3. 240 Std. gemahlen. HCl 20%.
Temperatur 60°. Durchschnittliche Korngrösse 0·9 μ.

1/4 Std.	2·4 %	—
1 „	3·6 „	—
10 „	4·2 „	—
30 „	6·4 „	—
40 „	7·0 „	—

Den Einfluss der Temperatur und des Säuregehaltes zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Al_2O_3 gleicher Mahlung wie 1, Temperatur 68°.

Konzentr.	2·4 %	5 %	20 % der Säure HCl.
nach 1/4 Std.	1·8 „	—	—
5 „	2·24 „	2·74 %	3·94 %
20 „	3·94 „	4·30 „	5·36 „ gelöst.

Praktisch ergibt sich zunächst das Resultat, dass man bei genügender Zerkleinerung und Steigerung der Temperatur diese Stoffe in verhältnismässig kurzer Zeit vollständig in Säuren auflösen kann, während sich sonst bei ebenen Flächen eine kaum nachweisbare Wirkung zeigt. In allen untersuchten Fällen findet man verhältnismässig das gleiche Resultat, dass zunächst die gelöste Menge beträchtlich ist, dann aber schnell abnimmt, um bald zu Werten zu gelangen, die im Einklang mit der Forderung der Proportionalität der dann noch vorhandenen Oberfläche sind. Das Bild ist zwar dadurch getrübt, dass keine Pulver einheitlicher Grösse verwandt werden konnten, und somit die Grösse der wirksamen Oberfläche nicht bestimmbar ist. Aber da zu jedem Versuch ein bestimmtes Quantum derselben Pulversorte verwandt wurde und die einzelnen Versuche untereinander so gute Übereinstimmungen zeigten, als man erwarten durfte, sind die Resultate von gröberen zufälligen Fehlern frei, die bei der Verwendung neuer Pulver hatten entstehen können. Desgleichen scheint bei der geringen gelösten Menge und der ausserordentlichen Grösse der vorhandenen Oberfläche eine sehr wesentliche Abnahme der freien Oberfläche nicht wahrscheinlich. Um nun zu prüfen, ob durch das Anätzen grössere Mengen feinster Teilchen verschwunden sind, wurde das Pulver nach längerem starken Rühren in Äther abgeschlämmt, so dass etwa 5 % der

allerfeinsten Teilchen entfernt wurden. Diese Methode ist allerdings nicht vollständig zuverlässig, da es nicht sicher ist, ob auch etwaige absorbierte Teilchen entfernt sind, wird aber den Teil geringster Grösse hauptsächlich entfernt haben. Mit Proben des so gewonnenen Pulvers wurden die gleichen Versuche gemacht, deren Übersicht Tabelle 4 gibt.

Tabelle 4.

Substanz	Al_2O_3	Temperatur 60°, Säure HCl, 20%.
nach 1/4 Std.	1·00%	—
5 „	1·7 „	— gelöst.

Wie sich ergibt, ist zwar die wirksame Oberfläche geringer geworden, aber das Bild der Abnahme hat sich nicht geändert. Es scheint dennoch, als ob durch die Anätzung eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit eintritt, derart, dass zunächst adsorbierte oder vorspringende Teile gelöst werden. Genauere quantitative Beziehungen würden sich erst gewinnen lassen, wenn für die Messung etwa durch Abschlämmen möglichst gleiche Korngrösse erhalten und ausserdem eine Zerklüftung der Oberfläche und eine vorherige Einwirkung des Lösungsmittels vermieden werden könnte.

Die Abhängigkeit von der Temperatur ist eine erhebliche (Tabelle 3). Bei einer Temperaturerhöhung von 60 auf 68° findet eine Steigerung der Geschwindigkeit um 70% statt. Dagegen ist die Abhängigkeit von der Säurekonzentration nicht bedeutend. Die Abhängigkeit vom Stoff ist dagegen recht gross; so löst sich offenbar ThO_2 und ZrO_2 nur etwa 1/4 so schnell als Al_2O_3. Nach dem Versuch von 40stündiger Dauer wurde wiederum die durchschnittliche Korngrösse bestimmt und kein sichtbarer Unterschied gefunden. Es mag noch ein orientierender Versuch mit $NaOH$ (0·2%) in der Einwirkung auf Al_2O_3 erwähnt werden. Bei 68° wurden in fünf Stunden 1·35% gelöst.

Theoretisches.

Bei der Beurteilung der gefundenen Zahlen müsste man, wenn man Diffusionsvorgänge im wesentlichen als massgebend ansehen wollte, auf eine ausserordentliche Abnahme der Oberfläche schliessen. Gegen das überwiegende Vorhandensein von Diffusionseinflüssen scheinen eine Reihe von Gründen zu sprechen.

1. Liegt die Grösse der Teilchen erheblich unterhalb der sonst angenommenen Dicke der Diffusionsübergangsschichten[1], so dass bei

[1] Vgl. E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 56 (1904).

der geringen gelösten Menge, der grossen Rührgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Auflösung von Hydraten dieser Stoffe in Säuren, gar nicht genügend Material für die Bildung derartiger Übergangsschichten vorhanden sein dürfte. Dazu ist der Überschuss der angewandten Säure so gross, dass eine wesentliche Änderung der Konzentration durch die Auflösung nicht eintreten kann. (Innerhalb 40 Stunden wird weniger als 1% verbraucht.)

2. Der Temperatureinfluss ist grösser als er bei Diffusionsvorgängen beobachtet wird.

3. Die Einwirkung der Säure bei gleicher Temperatur, gleicher Konzentration, gleicher Korngrösse müsste bei den verschiedenen Stoffen wenigstens annähernd gleiche Werte ergeben. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte weichen dagegen stark voneinander ab. Die Werte beziehen sich allerdings auf gleiche Gewichtsmengen, nicht auf gleiche Oberfläche. Sie wären noch mit dem spezifischen Gewicht zu multiplizieren (Al_2O_3 etwa 3·8, ThO_2 9·8, ZrO_2 5·87). Ein annähernder Ausgleich findet praktisch durch die Verschiedenheit der angewandten Korngrösse statt, da die ZrO_2 und ThO_2 Pulver eine relativ grössere Oberfläche haben.

4. Der Einfluss der Säurekonzentration ist nur ein geringer, während man annähernd Proportionalität annehmen musste.

5. Ergibt sich die Frage, ob diese ausserordentliche Abnahme der gelösten Menge auf eine entsprechende Abnahme der Grösse und Art der wirksamen Oberfläche und ob die schnelle Lösung am Anfang auf die bekannte Erhöhung der Löslichkeit von Stoffen mit abnehmendem Krümmungsradius[1]) zurückzuführen ist. Dabei würde es sich gleichbleiben, ob der Stoff sich zunächst an der Grenzfläche in Hydrat verwandelt und dann gelöst wird, oder ob er erst in Lösung geht, hydratisiert und gelöst wird, oder ob die Lösung direkt einwirkt. Dagegen spricht zunächst die geringe Menge, die gelöst wird, besonders bei ZrO_2 und ThO_2, dann der starke Abfall der gelösten Menge. Bei Al_2O_3 wird in der ersten Viertelstunde 1·7% gelöst, in der letzten 0·02%, mithin fast nur $^1/_{85}$, d. h. die Oberfläche musste bei Annahme gleicher Löslichkeit auf den 85ten Teil zurückgegangen sein. Nun hat sich aber die Korngrösse nicht wesentlich verändert, und wie Tabelle 4 zeigt, übt auch die Entfernung der feinsten Teilchen nur geringen Einfluss aus. Noch auffälliger ist es bei ZrO_2, wo in der ersten Viertelstunde 0·56% und in der letzten nur 0·002% gelöst werden, d. h. fast nur

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 503 (1900).

der 300te Teil. Eine derartige Abnahme der Oberfläche ist, selbst wenn man sie als ausserordentlich zerklüftet annehmen wollte, wenig wahrscheinlich. Die Ausbildung einer derartigen Oberfläche erscheint vielmehr bei der Art der Herstellung durch Mahlen in Kugelmühlen ausgeschlossen, sondern die Teilchen müssen sich durch lang andauerndes Mahlen immer mehr der Kugelgestalt nähern. Soweit die mikroskopische Beobachtung zeigt, war eine derartige Zerklüftung nicht zu beobachten, es wurden im Gegenteil annähernd gleich grosse an den Ecken stark abgerundete Kristallsplitter beobachtet. Wenn man nun unter Berücksichtigung der gelösten Menge, der Weite der molekularen Wirkungssphäre, der Dimension noch an sich existenzfähiger Körper die Grösse der verschwundenen Teilchen aus der Abnahme der Oberfläche schätzt, so kommt man zu unmöglichen Werten der Oberfläche und Korngrösse. Dazu ist die Gesamtmenge der Teilchen nicht mikroskopisch sichtbarer Grösse sehr gering, wie früher auseinandergesetzt ist. Ebenso scheint die bekannte Zunahme der Löslichkeit mit abnehmendem Radius nicht die Ursache sein zu können. Gegen das Vorhandensein einer genügend grossen Anzahl so stark gekrümmter Oberflächenteile sprechen die gleichen Gründe. Andererseits sind die bisher gemessenen Zunahmen der Löslichkeit bei vergleichbaren Korngrössen verhältnismässig gering. Derartige Zunahmen sind bei Calcium- und Baryumsulfat untersucht worden[1]), und zwar wurde für Gips bei dem Übergang von Teilchen von 2 μ zu solchen von 0·3 μ eine Löslichkeitszunahme von 30 % und bei dem schwerer löslichen Baryumsulfat auch nur eine Zunahme von ca. 80 % gefunden. Auch bei diesen Teilchen musste man mit in gleicher Weise zerklüfteten Oberflächen rechnen. Derartige Zunahmen vermögen daher nicht den Befund der Tabelle 1 zu erklären. Es bleibt daher als einzige Annahme, dass die Auflösungsgeschwindigkeit und überhaupt die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen in allen Fällen, in denen der Diffusionseinfluss zurücktritt, in ausserordentlichem Grade von der Korngrösse abhängig ist, und dass diese Erscheinung sich erst erheblich bei Korngrössen unter $^1/_{10}$ μ zeigt. Diese Annahme wird durch eine Reihe von Tatsachen gestützt. So wurde gefunden, dass feinere Körner dieser Grössenordnung aus den vorgenannten Oxyden ausserordentlich viel stärker beim Erhitzen sintern, und zwar ist die Zunahme der Sinterung stärker als sie der Abnahme des Schmelzpunktes entspricht[2]). Eine Bestätigung scheint

---

[1]) Hulett, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 385 (1901).

[2]) Vgl. „Sinterung", Sprechsaal 1917. H. 8 fg.

auch in den Versuchen von Kohlschütters zu liegen[1]), der durch Anätzen des aus dem Oxalat durch Glühen erhaltenen ThO_2 Kolloidsole herstellen konnte, wenn man folgende Erklärung annimmt. Das durch das leichte Verglühen des Oxalats gewonnene feine Oxydgerüst übt auf die umgebende Salzsäure eine stärkere Adsorption aus, ihre Konzentration an der Grenzfläche erhöhend. Dabei findet eine Auflösung statt und das gebildete Chlorid, das infolge der höheren Säurekonzentration an der Grenzfläche noch beständig ist, diffundiert hinweg, worauf es hydratisiert. Die Vereinigung zu kolloiden Teilchen macht wiederum Säuremengen frei, die adsorbiert werden können, bis der Zusammenhang des geglühten feinen Gerüstes so weit gelöst ist, dass auch der Rest sich kolloid verteilen kann. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, dass diese kolloide Aufteilung viel besser bei erhöhter Temperatur und stärkerer Säurekonzentration gelang. Nun sprechen allerdings auch eine Reihe von Umständen gegen diese Auffassung. Zunächst ist bekannt, dass kolloid verteilte Metalle sich unter Umständen nicht entsprechend dem Grade ihrer Verteilung in Säuren lösen[2]). Doch dürften hier elektrische Kräfte und Passivitätserscheinungen infolge der gleichmässigen Krümmung der Oberfläche eine besonders störende Rolle spielen. Ferner ist auch der Temperaturkoeffizient nicht so gross, wie man ihn sonst bei der Steigerung der Temperatur bei chemischen Reaktionen in homogener Phase zu finden pflegt.

Wichtiger erscheint die Frage nach der Einwirkung des Wassers auf die kleinsten Teilchen, z. B. auf fein verteilte Oxyde. Dass das Wasser eine stark erhöhte Lösungskraft für derartig fein verteilte Massen besitzt, wurde qualitativ bei der Behandlung sehr fein gemahlener Gläser festgestellt. Nach dem sorgfältigen Auslaugen bestand der Rest fast nur noch aus Kieselsäure. Wieweit Verbindungen dabei aufgeteilt waren, wurde nicht näher untersucht. Eine etwas stärkere Zersetzung ist entsprechend der erhöhten Löslichkeit von vornherein zu erwarten. Hängt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Korngrösse ab, so musste auch die Aufnahme von Wasser durch die fein verteilten Oxyde eine sehr schnelle sein, und die feinsten Teilchen können nur hydratisier beständig sein. Dem widerspricht nun allerdings die geläufige Anschauung der Kolloidchemie, nach der Sole und Gele im wesentlichen nur aus Oxyd bestehen. Diese Anschauung basiert auf dem eigentümlichen Verlauf der zuerst von van Bemmelen beobachteten Entwässerung

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 145, 161 (1916).

[2]) Vgl. auch: Mc. Intosh, Beobachtungen an Bredigschen Silbersolen. Journ. physik. Chemie **6**, 17 (1902).

und Wiederwässerung von Gelen. Desgleichen scheint der Wert und die merkwürdige Zunahme des spezifischen Gewichts der Gele dieser Oxyde dagegen zu sprechen[1]). Diese Tatsachen lassen jedoch noch andere Deutungen zu.

Der Dampfdruck der Hydrate und allgemein der Dissoziationsdruck hängt von der Korngrösse ab und nimmt wahrscheinlich mit abnehmender Korngrösse meistens zu. Aus dem Massenwirkungsgesetz geht zunächst nur die Veränderung aber nicht ihre Richtung hervor, da der Dampfdruck der festen Bestandteile von der Korngrösse abhängt. Nimmt also bei den festen Hydraten die Dampfspannung mit abnehmender Korngrösse zu, so wird die Entwässerungs- und Wiederwässerungskurve eines Geles von der Korngrösse beeinflusst und es können trotz des eigentümlichen Verlaufs dennoch bestimmte Hydrate vorliegen. Es scheint dieses damit übereinzustimmen, dass die beobachtete starke Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit mit der Teilchengrösse, die man sonst als kolloidal bezeichnet, zusammenfällt.

Immerhin scheinen die Beobachtungen für weitergehende Schlüsse nicht auszureichen, und alle Erklärungsversuche bedürften, wenn sie den Tatsachen gerecht werden sollen, genauerer quantitativer Stützen. Man müsste dabei für eine genau definierte Oberfläche Sorge tragen, die man wohl nur durch Verwendung von Emulsionen erreichen kann. Es können daher diese Tatsachen auch keinen entscheidenden Beweis für den stetigen Übergang der Massen ineinander an den Grenzflächen oder eine Aufquellung der Grenzflächen liefern, wenn sie diese auch wahrscheinlich machen. Eine derartige Aufquellung dürfte nicht nur vom Krümmungsradius, sondern auch von der Korngrösse abhängen. Wahrscheinlich ist dieses schon deshalb, weil selbst bei Molekülen mit vektoriell gerichteter Orientierung offenbar die Ausbildung eines völligen Kristallindividuums grösster Dichte kinetisch erst an eine bestimmte Zahl von Molekülen gebunden ist, deren Zahl von der Umgebung abhängt und deren gemeinsame Orientierung erst den Aufbau des Urkristalls und damit des gesamten kristallinen Körpers bedingt, im Gegensatz zu dem amorphen Körper, bei dem eine solche Orientierung nicht stattfand und später ausserordentlich verzögert wurde. Derartige Urkristalle finden vielleicht ihre Begrenzung in den Tammannschen Gleitflächen. Auf eine derartige Struktur deuten die Versuche von Marc über die Bremsung der Kristallisation durch Fremdstoffe, die

---

[1]) van Bemmelen, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **30**, 277 (1902); von Kohlschütter loc. cit.

besonders bei Farbstoffen erheblich ist. Dazu kommt, dass die Krümmung der Oberfläche auch sonst erheblichen Einfluss zeigen kann: Auf die Löslichkeit durch Erhöhung des Binnendruckes infolge Steigerung des Kapillardruckes und Änderung der Teilungskoeffizienten, auf die Bedingungen für die Adsorption, für die Lösungstension (elektrolytische und gewöhnliche), für Potentiale in Gasketten und Überspannung.

Die Versuche waren noch nicht abgeschlossen, werden jedoch soweit veröffentlicht, da sie aus äusseren Gründen eine längere Unterbrechung erfahren mussten.

Neukölln, Dezember 1916.

Über Passivität[1]).

Von

J. Stapenhorst.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 17.)

Einleitung.

Von den zur Erklärung des passiven Zustandes der Metalle aufgestellten Theorien dürfte die Sauerstoff- und die Wasserstoffhypothese augenblicklich die meisten Anhänger zählen. Nach der ersten ist der aktive Zustand der normale; der passive wird durch den Katalysator Sauerstoff hervorgerufen, indem er entweder die Oberfläche des Metalles als Oxyd bedeckt (Faraday)[2]), oder indem er eine Legierung mit dem Metall bildet (Muthmann und Fraunberger)[3]). Die Wasserstoffhypothese nimmt dagegen an, dass die in Betracht kommenden Metalle im normalen Zustand passiv sind und erst durch den Katalysator Wasserstoff aktiviert werden. Diese Ansicht haben in letzter Zeit namentlich Förster[4]), Grave[5]) und Rathert[6]) vertreten. Die Vermittlungshypothese, dass Wasserstoff aktivierend und Sauerstoff passivierend wirkt, ist zwar hin und wieder ausgesprochen, so von Förster[7]) und Rathert[8]); sie scheint aber, soweit ich das aus der Literatur entnehmen kann, kaum Anhänger gefunden zu haben.

---

[1]) Die vorliegende Abhandlung ist ein durch eine Reihe von neuen Versuchen erweiterter Auszug meiner Münsteraner Dissertation (1915).

[2]) Phil. Mag. [3] **10**, 172 (1837); Pogg. Ann. **39**, 137, 342 (1836).

[3]) Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. **34**, 201 (1904); Muthmann, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 522 (1904).

[4]) Abhandl. d. d. Bunsengesellschaft II (1909).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 513 (1911).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 567 (1914).

[7]) Loc. cit. Er kommt zu dem Ergebnis, dass das reine Eisen passiv ist und nur durch den Zusatz eines beschleunigenden Katalysators aktiv wird. Dieser Katalysator ist mit Eisen legierter Wasserstoff. „Es ergibt sich, dass diese Vorstellung, unter Umständen mit der Oxydhauttheorie vereinigt, fast alle bisher betreffs der Passivität und Aktivität bekannten Versuche einheitlich zusammenzufassen gestattet."

[8]) Loc. cit.

Es ist aber zweifellos, dass manche Erscheinungen der Deutung durch die Wasserstofftheorie und andere der Deutung durch die Sauerstofftheorie Schwierigkeiten bereiten. Auf Veranlassung von Professor Gerhard C. Schmidt habe ich gerade diese Fälle untersucht, um womöglich eine Entscheidung zwischen beiden Theorien fällen zu können.

I. Teil.

Über den Einfluss des Wasserstoffions auf die Aktivierung.

1. Aktivierung von passivem Eisen in Chromsäure durch naszierenden diffundierenden Wasserstoff.

Von Rathert ist folgender Versuch beschrieben worden: Eisen wurde in Chromsäure von passender Konzentration[1]) passiviert; als darauf auf der mit der Chromsäure nicht in Berührung stehenden Seite des Metalles Wasserstoff entwickelt wurde, aktivierte dieses Gas, indem es durch das Metall hindurchdrang, das Eisen. Auf Grund der Wasserstofftheorie ist die Deutung des Versuches einfach. Auch mit Hilfe der Sauerstofftheorie lässt sich die Erscheinung erklären, wenn man annimmt, dass zunächst Chromsäure Sauerstoff abgibt, welcher in das Eisen dringt oder sich an der Oberfläche anlagert und es so passiviert. Wird nun Wasserstoff entwickelt, so treibt er den gelösten Sauerstoff hinaus; trotzdem die Chromsäure fortwährend Sauerstoff abgibt, kann dieser aber nicht wegen der Gegenwirkung des H in das Eisen dringen; infolgedessen vermag die Chromsäure auch nicht das Eisen zu passivieren und es überwiegt jetzt die lösende Eigenschaft der Chromsäure über ihre passivierende. Das Eisen ist somit aktiv.

Der Versuch ist daher nicht ganz so beweisend zugunsten der Wasserstofftheorie, wie dies Rathert annimmt. Er lässt sich aber leicht so erweitern, dass er eine Entscheidung gibt. Passiviert man aktives Eisen durch Chromsäure und aktiviert es darauf durch Wasserstoff, der wie bei dem Rathertschen Versuch auf der anderen Seite des Bleches entwickelt wird, so müsste, falls der Wasserstoff indifferent ist, das Metall nach Unterbrechung der Elektrolyse[2]) wieder passiv werden. Wirkt dagegen der gelöste Wasserstoff aktivierend, so muss das Metall

[1]) Chromsäure ist zugleich Säure und starkes Oxydationsmittel. Durch Wahl einer geeigneten Konzentration gelingt es, die aktivierenden und passivierenden Eigenschaften so abzustimmen, dass das Eisen gerade passiv oder gerade aktiv ist. Vgl. Rathert, loc. cit. S. 612 ff.

[2]) Nach Winkelmann, Ann. d. Phys. **17**, 290 (1905) ist die Kraft, welche die H-Ionen durch das Eisen hindurchtreibt, in der bei der Elektrolyse angewandten Spannung zu suchen.

aktiv bleiben, da auch nach Unterbrechung der Elektrolyse das Metall noch wasserstoffhaltig ist.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Ein nicht allzu grosser Glastrog wurde in der Mitte gesprengt und die beiden Hälften gut aufeinander eingeschliffen. Nachdem zwischen beide Teile das zu untersuchende Eisenblech geklemmt war, wurden sie wieder fest aneinander gekittet. In der Hälfte *B* des Troges (vgl. Fig. 1) wurde die Elektrolyse ausgeführt. Als Zersetzungsflüssigkeit wurde Natronlauge mit Oxalsäure verwandt[1]). Der Zusatz von Oxalsäure verhindert die Bildung von Hydroxyden auf dem Eisenblech. Das Eisenblech *Fe* war geerdet. Es wurde mittels des Platinbleches *Pt* polarisiert. Als Stromquelle (*Ak*) diente ein Satz von 2 oder 3 Akkumulatoren. Die Stromstärke liess

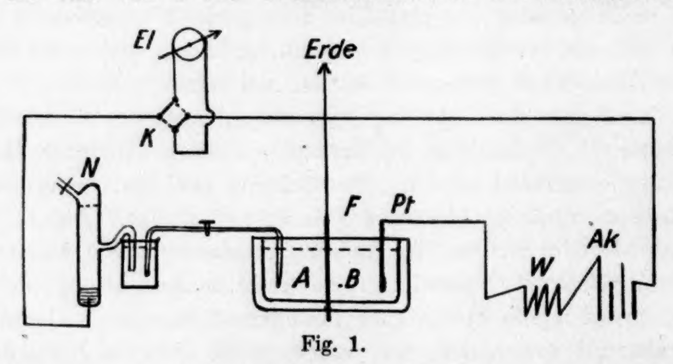


Fig. 1.

sich mittels des Schieberwiderstandes *W* regulieren. Auf der Seite *A* des Troges wurde die Chromsäure eingefüllt. Durch 4 Bechergläser — in die Figur ist nur eins eingezeichnet — die mit der Chromsäure in *A* und unter sich durch kapillarisch ausgezogene Glasheber verbunden waren, wurde das Potential der Chromsäure auf die Normalelektrode übertragen. Das mit der Normalelektrode verbundene und das ihm folgende Glas enthielten Chromsäure, die beiden weiteren $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure, den Elektrolyten der Normalelektrode. Durch diese Anordnung wurde ein Hineindiffundieren der Chromsäure in die Normalelektrode und das Umgekehrte verhindert. Als Bezugselektrode stand mir eine Merkurosulfatelektrode in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 zur Verfügung. Eisenblech und Normalelektrode waren mit den Quadrantenpaaren eines empfindlichen Dolezalekschen Elektrometers *El* verbunden.

Die im folgenden angeführten Potentialwerte sind nach dem Vorschlag von Abegg[2]) auf die Normalwasserstoffelektrode als Nullpunkt

[1]) Vgl. Rathert, loc. cit. S. 609.

[2]) Abhandl. d. d. Bunsengesellschaft II, 5. (1911).

umgerechnet, wobei das Potential der Merkurosulfatelektrode gegen die H_2 | 1-norm. H-Elektrode nach Luther und Michie[1]) zu + 0·687 Volt angenommen wurde.

In sehr verdünnten Chromsäurelösungen war Eisen stets aktiv, indem hier die Wirkung der H-Ionen der Säure überwog, in konzentrierteren dagegen war es passiv, weil CrO_3 hier als Oxydationsmittel wirkte. Dazwischen liegen die Konzentrationen, in denen Eisen schwingt. Schwingungen von Eisen in H_2CrO_4 habe ich oft beobachtet; wegen einer genauen Beschreibung derselben verweise ich auf meine Dissertation.

Die folgende Tabelle stellt einen Versuch dar, bei dem die H-Entwicklung nach 8 Minuten langer Dauer, als das Eisen noch passiv war, unterbrochen wurde; Z bedeutet Zeit nach Einbringen der Elektrode in den Elektrolyten und P das Potential des Bleches.

Tabelle 1.

Z	P	Gas	Z	P	Gas
1 Min.	+ 0·450	—	8·5 Min.	+ 0·266	—
15 „	+ 0·487	—	8·7 „	+ 0·135	—
1 „	+ 0·468	H	9 „	— 0·156	—
5 „	+ 0·406	„	22 „	— 0·196	—
8 „	+ 0·343	„	40 „	— 0·201	—

Die Elektrode wurde, sobald sie eingetaucht war, unter dem Einfluss der Chromsäure passiver. Als aber auf der Hinterseite des Bleches Wasserstoff entwickelt wurde, nahm das Potential der Elektrode sogleich einen unedleren Wert an. Nach 8 Minuten wurde bei dem immer noch passiven Potential + 0·343 die H-Entwicklung unterbrochen. Damit hörte die Wasserstoffdiffusion, also auch die reduzierende Wirkung des H-Ions auf. Der zu Anfang des Versuches konstatierte oxydierende Einfluss der Chromsäure hätte nach der Sauerstofftheorie das Eisen zum mindesten im passiven Zustand halten müssen. Es wurde aber aktiv, weil der im Eisen gelöste Wasserstoff weiter wirkt, indem er als beschleunigender Katalysator die Ionenbildungsgeschwindigkeit beeinflusst.

Aus den Versuchen, die in mannigfacher Weise verändert wurden, geht somit hervor, dass in Eisen gelöster Wasserstoff nicht nur dadurch passives Eisen aktiviert, dass er den eventuell im Metall gelösten Sauerstoff vertreibt, sondern dass er direkt an der Aktivierung Anteil nimmt.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 828 (1908).

Dieses Ergebnis steht, wie oben gezeigt wurde, im Widerspruch zur Sauerstofflegierungstheorie. Ebenso lässt es sich auch nicht nach der Oxydhauttheorie erklären. Denn selbst, wenn man annehmen wollte, dass der hindurchdiffundierende Wasserstoff die Oxydhaut reduziert, so müsste die Chromsäure doch nach Unterbrechung der Elektrolyse die Metalloberfläche wieder oxydieren und es müsste demnach das Eisen dann passiv sein, was jedoch der Beobachtung widerspricht.

Mit der Wasserstofftheorie stehen die Versuche jedoch im guten Einklang und stützen sie aufs beste.

2. Nachweis, dass bei den Diffusionsversuchen die Aktivierung vom *H*-Ion herrührt.

Die Diffusionsversuche lassen die Frage offen, ob die beobachtete Aktivierung der Wirkung des *H*-Ions oder des diffundierenden entladenen H_2 zuzuschreiben ist. Um eine Entscheidung herbeizuführen, habe ich den Einfluss von molekularem Wasserstoff auf Eisen in Chromsäure festzustellen versucht. Ich habe hierbei zwei Wege eingeschlagen. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Diffusionsversuchen.

In das Diffusionsgefäss klemmte ich ein frisch geschmirgeltes Eisenblech und brachte auf die eine Seite Natronlauge, auf die andere eine Chromsäurelösung, die das Blech noch gerade passivierte. Nachdem das Blech sich einige Zeit selbst überlassen war und der passive Zustand sich als stabil erwiesen hatte (vgl. Tabelle 2), leitete ich Wasserstoff aus einem Kippschen Apparat, der in verdünnter $NaOH$ gut ausgewaschen, in $CaCl_2$ getrocknet und über eine glühende Kupferdrahtspirale geleitet war, mittels einer in die Chromsäure eingetauchten Glasspitze in starkem Strome an der Oberfläche der Eisenelektrode vorbei. Hierbei stieg das Potential der Elektrode stets zu einem edleren Werte an, wie auch der in Tabelle 2 angeführte Versuch zeigt. Dieser Anstieg hielt an, wenn die Elektrode mit Luft bespült wurde. Wurde aber jetzt auf der anderen Seite des Bleches Wasserstoff elektrolytisch entwickelt, so trat augenblicklich ein Potentialabfall ein, der durch den diffundierenden Wasserstoff herbeigeführt wurde, und die Elektrode wurde dann sprungartig aktiv.

Um eine gewisse Analogie mit dem Diffusionsvorgang des naszierenden Wasserstoffs herbeizuführen, variierte ich vorstehenden Versuch in folgender Weise. Ich brachte in dem Stahlblech ungefähr zehn feine Löcher an. Das geschmirgelte Blech klemmte ich in das Diffusions-

Tabelle 2.

Stahlblech in Chromsäure.

Zeit	Potential	Zeit	Potential
2 Min.	+ 0·485	an *Fe* rückseitig *H* entwickelt!	
6 „	+ 0·500	0 Min.	+ 0·547
H_2 an *Fe* vorbeigeleitet!		1 „	+ 0·526
0 Min.	+ 0·500	2 „	+ 0·500
2 „	+ 0·511	5 „	+ 0·475
6 „	+ 0·521	11 „	+ 0·412
12 „	+ 0·542	20 „	+ 0·329
Luft an *Fe* vorbeigeleitet!		25 „	+ 0·241
0 Min.	+ 0·542	26 „	+ 0·179
3 „	+ 0·552	27,5 „	— 0·113
5 „	+ 0·563	29 „	— 0·129
15 „	+ 0·573	31 „	— 0·134

gefäss und füllte auf der einen Seite, wie früher, Chromsäure ein. Diese konnte, da die Löcher genügend klein waren, auf die andere Seite der Elektrode nicht durchdringen. Auf der Rückseite des Bleches befand sich zunächst Luft. Die Elektrode wurde der Einwirkung der Chromsäure überlassen und die Veränderung ihres Potentials beobachtet. Bei dem in Tabelle 3 angeführtem Versuche erteilte die Chromsäure dem Eisen ein gegen das Anfangspotential unedleres Potential. Wurde dann unter genügend starkem Drucke gereinigter Wasserstoff durch die in der Elektrode angebrachten Löcher gedrückt, so hörte dieser Potentialabfall auf und das Potential blieb konstant. Als das Durchströmen des

Tabelle 3.

Durchlöcherte Stahlbleche einseitig in Chromsäure.

Zeit	Potential	Behandlung
1 Min.	+ 0·412	—
30 „	+ 0·373	—
1 Min.	+ 0·379	H_2 durch!
5 „	+ 0·380	„
10 „	+ 0·379	„
0 Min.	+ 0·379	—
5 „	+ 0·373	—
10 „	+ 0·367	—
20 „	+ 0·339	—
0 Min.	+ 0·339	Luft durch!
1 „	+ 0·357	„
2 „	+ 0·365	„
10 „	+ 0·370	„

Wasserstoffs aufhörte, ging der Potentialabfall weiter, um beim Durchleiten von Luft in einen Potentialanstieg zu passiverem Werte überzugehen.

Beide Versuchsreihen zeigen, dass molekularer Wasserstoff ausserstande ist, einer in Chromsäure noch eben passiven Eisenelektrode ein unedleres Potential zu erteilen, selbst dann, wenn die Elektrode die Tendenz hat, von selbst in den aktiven Zustand überzugehen.

Die bei der Wasserstoffdiffusion beobachtete Aktivierung muss man also dem Wasserstoff in statu nascendi, dem Wasserstoffion zuschreiben.

Die im vorhergehenden mitgeteilten Versuche zeigen, dass Wasserstoff passives Eisen aktiviert. Aber die Theorie, dass Eisen im normalen Zustand passiv ist, und nur durch den Katalysator Wasserstoffion aktiv werde, reicht nicht aus zur Erklärung aller in Betracht kommenden Erscheinungen. Um z. B. die passivierende Wirkung der Chromsäure zu erklären, genügt es nicht, dass man im Sinne der Wasserstofftheorie sagt, die Wirkung des Sauerstoffs sei eine sekundäre, er rufe die Passivierung nur dadurch hervor, dass er den im Eisen enthaltenen Wasserstoff oxydiere. Nach dieser Vorstellung würde man unter anderen nur sehr schwer erklären können, weswegen, wie ich es stets beobachtet habe, Eisen um so schwerer aktivierbar ist, je länger es in einer passivierenden Chromsäurelösung gelegen hat und dass bei allzu lange währender Einwirkung der Chromsäure eine Überführung in den aktiven Zustand sich als unmöglich erweist. Hier liegt sicher die Vorstellung einer mit der Zeit zunehmenden Sauerstoffbeladung oder Legierung am nächsten. Ebenso lässt sich der bereits von Muthmann und Fraunberger beobachtete grosse passivierende Einfluss der Luft nach der reinen Wasserstofftheorie nur schwer deuten. Unter diesen Umständen liegt es nahe, anzunehmen, dass ebenso wie der Wasserstoff bei der Aktivierung, der Sauerstoff bei der Passivierung eine wirksame Rolle spielt. Die folgenden Versuche wurden unternommen, diese Vorstellung zu prüfen.

II. Teil.

Der Einfluss des Sauerstoffions auf die Passivierung.

Im vorhergehenden Teile dieser Arbeit ist gezeigt, dass der diffundierende Wasserstoff passives Eisen in den aktiven Zustand überführen kann. Ich habe nun versucht, umgekehrt durch Sauerstoffdiffusion aktives Eisen zu passivieren. Die Aussicht dazu war von vorn-

herein nicht gross. Denn es ist bekannt, dass der Sauerstoff durch Eisen nur sehr schwer und in ganz geringen Mengen hindurchdiffundiert. Um die Diffusion zu erleichtern, wählte ich die benutzten Bleche möglichst dünn und wandte eine möglichst grosse Stromstärke und hohe Spannung (8 Volt) bei der Polarisation an. Auf die Versuche gehe ich im einzelnen nicht ein, sondern teile nur die Ergebnisse mit:

1. Hindurchdiffundierender Sauerstoff beeinflusst zwar das Potential von aktivem Eisen merklich, er ist aber nicht imstande, aktives Eisen in passives zu verwandeln. Es erklärt sich dies aus der Tatsache, dass aktives Eisen seinen aktiven Zustand hartnäckig festhält.

2. Eisen, das noch passiv ist, aber die Tendenz hat, aktiv zu werden, wird durch Diffusion von naszierendem Sauerstoff am Aktivwerden gehindert und wird wieder stark passiv.

3. Eisen, das zu Schwingungen neigt, kann man durch genügend starke *H*-Diffusion zu einem aktiven, durch hinreichend lange *O*-Diffusion zu einem passiven Endwert bringen.

Diese Versuche sprechen zugunsten der Vorstellung, dass der Sauerstoff bei der Passivierung eine wirksame Rolle spielt. Um weitere Belege zugunsten dieser Hypothese beizubringen, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

III. Teil.

Über den Einfluss des molekularen Sauerstoffs auf die Passivierung. Einwirkung von molekularem Wasserstoff und Stickstoff.

1. Anordnung und Gang der Versuche.

Die nachfolgenden Versuche wurden unternommen, um den Einfluss von molekularem Sauerstoff auf die Passivierung festzustellen. Ferner sollte der Einfluss von molekularem Wasserstoff und Stickstoff auf das Potential passivierbarer Metalle untersucht werden.

Bereits Muthmann und Fraunberger haben die Passivierung durch Luftsauerstoff beobachtet. Dieselben Forscher[1]) vermuten auch eine Einwirkung des im Elektrolyten gelösten Luftsauerstoffes auf das Potential; sie haben jedoch ihre Vermutung nicht weiter verfolgt und sie auch keiner experimentellen Prüfung unterzogen.

In seiner Arbeit „Über die Passivität der Metalle" führt Rathert[2]) „Schmirgelversuche" an, die in H_2- und N_2-Atmosphäre gemacht wur-

[1]) Loc. cit. S. 213, 214.

[2]) Loc. cit. S. 593.

den, um die zu untersuchenden Metalle dem Einfluss des Luftsauerstoffs zu entziehen. Die aus diesen Versuchen gezogenen Folgerungen sind jedoch nicht einwandfrei, weil Rathert die mögliche Wirkung des im Versuchselektrolyten enthaltenen Sauerstoffs nicht in Betracht zieht. Diese Schmirgelversuche nahm ich unter Anlehnung an die von Rathert getroffene Versuchsanordnung und unter Vermeidung der erwähnten Fehlerquelle wieder auf.

Um das Verhalten von Elektroden, die mit Sauerstoff nicht in Berührung kommen, kennen zu lernen, galt es zunächst, den nach Ansicht der Sauerstoffhypothese auf der Oberfläche des Metalles als Oxydhaut oder Legierung anwesenden Sauerstoff durch Erneuerung der Oberfläche zu entfernen. Dies geschah durch gründliches Schmirgeln in H_2- oder N_2-Atmosphäre. Ferner war es notwendig, eine Einwirkung des Sauerstoffs während der Versuchsdauer fernzuhalten. Zu diesem Zweck

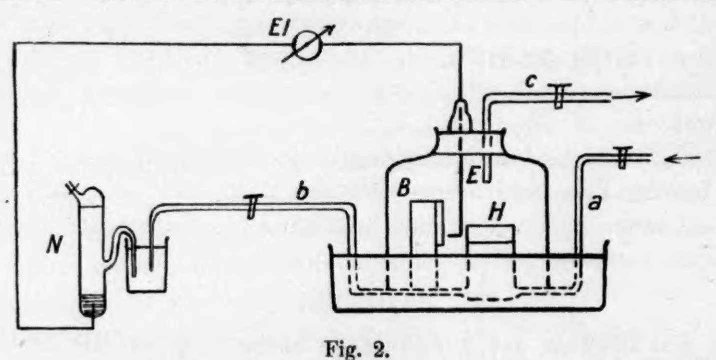


Fig. 2.

wurde der im Elektrolyten enthaltene Sauerstoff durch Sättigen mit H_2 oder N_2 entfernt und das Elektrodengefäss während der Versuchsdauer unter sauerstoffreiem Gas belassen. Um diesen Anforderungen genügen zu können, wurde ein Apparat konstruiert, den Fig. 2 wiedergibt.

An das Elektrodengefäss H waren zwei Glasrohre angeschmolzen, von denen das erste a zum Einleiten des Gases, das andere b zur Herstellung der Verbindung mit der Normalelektrode N diente. Dieses Gefäss H wurde mit dem Holzbrettchen B, das mit Schmirgelleinen überzogen war, in ein Becken gestellt, eine Gasglocke mit offenem Hals darüber gestülpt und dann in das Becken eine warme flüssige Mischung von Paraffin, Kolophonium und Bienenwachs gegossen. Diese Masse klebte gut an dem trockenen Glase und bildete nach Erkalten einen festen und vollkommen luftdichten Abschluss. Die Gasglocke war oben mit einem paraffinierten Korken verschlossen. Durch die Mitte des Korken ging ein 2—3 cm langes, hinreichend weites Glasrohr. Hier-

durch wurde die Elektrode E eingeführt, die vorher durch einen Gummiüberzug G gesteckt war, der die Glasröhre gegen die Luft dicht verschloss.

Die Eisenelektroden bestanden aus käuflichem Stahldraht. Nach Muthmann und Fraunberger[1]) beeinflusst der im Eisen enthaltene Kohlenstoff die Potentialwerte nicht. Die verwandten Nickelstäbe waren mir von den „Vereinigten Deutschen Nickelwerken, Schwerte i. W." zur Verfügung gestellt, wofür ich der Direktion meinen besten Dank ausspreche. Sie waren von grosser Reinheit. Die Elektroden waren, wie die Figur zeigt, am Ende umgebogen, um leichter geschmirgelt werden zu können. Abgesehen von der unteren Endfläche waren sie ganz mit Siegellack überzogen, so dass als wirksame Fläche nur der Querschnitt des Stabes in Betracht kam (beim Eisen 6 qmm, beim Nickel 9 qmm). Die Elektroden wurden in der Regel vor Beginn der Gasdurchleitung in den Apparat gebracht. Mit dem Durchleiten des Gases wurde nie eher Schluss gemacht, als das austretende Gas sich vollkommen rein zeigte, frühestens aber erst nach einer Stunde. Die Versuchstemperatur war jedesmal die des Zimmers.

Ausser in den wässerigen Lösungen ihrer Sulfate untersuchte ich die Metalle meistens in KCl-Lösung. Da es mir weniger darauf ankam, absolute Potentiale, d. h. Potentialwerte meiner Elektroden gegen eine bestimmte Konzentration ihrer Ionen im Elektrolyten zu messen, sondern lediglich darauf, relative Potentialwerte, Potentialdifferenzen festzustellen, so tat dieser absolut neutrale Elektrolyt dieselben Dienste wie die Salzlösungen der Metalle.

Bemerkt sei noch, dass die Elektrode vor dem Schmirgeln in Fliesspapier, das vor Beginn des Versuches in den Apparat gebracht war, getrocknet wurde.

2. Einfluss des im Elektrolyten gelösten Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs auf Eisen, Nickel und Chrom.

In das Elektrodengefäss des zu Anfang dieses Abschnittes beschriebenen Apparates wurde 1-norm. KCl eingefüllt und dann sorgfältig gereinigter Wasserstoff hindurchgeleitet. Nach einer Stunde wurde eine 18 Stunden nach dem Abschmirgeln an Luft gelegene Elektrode in das bis dahin verschlossene Gefäss eingebracht und sofort eingetaucht. Der Apparat wurde wieder mit dem Gummiüberzug G verschlossen und der Potentialverlauf mit der Zeit beobachtet. Die Fig. 3

---

[1]) Loc. cit. S. 228.

gibt die graphische Darstellung dieser Beobachtungsreihe nach Zeit und Potential wieder. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Nickel und Chrom erhalten. Auch waren die Kurven in neutraler Nickel- und Eisensulfatlösung analog.

Die Gesamtheit meiner Beobachtungen führen zu folgendem Satz: Je länger ein passivierbares Metall dem Einfluss der Luft ausgesetzt ist, um so edler wird sein Potential und um so hartnäckiger hält es den passiven Zustand fest. Von den drei Metallen Eisen, Nickel, Chrom zeigt Eisen die geringste, Chrom die grösste Empfindlichkeit gegen den passivierenden

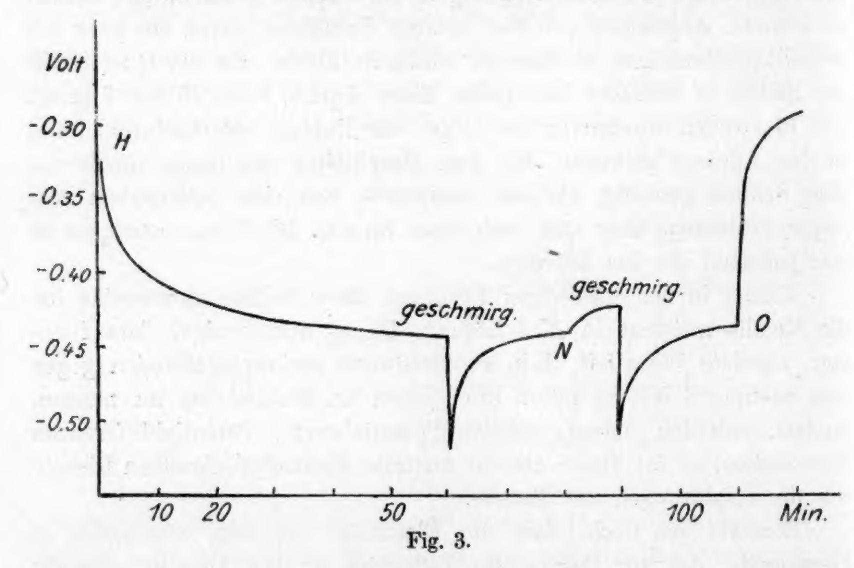


Fig. 3.

Einfluss der Luft. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Eisen das unedelste, Chrom das edelste der drei Metalle ist.

2. Eine an Luft gelegene Elektrode eines passivierten Metalls stellt sich nach Eintauchen in einen Elektrolyten nach geraumer Zeit auf ein konstantes Potential ein. Diesem selbigen Potentialwert nähert sich die Elektrode auch, wenn sie geschmirgelt wird, aber dann von der aktiven Seite. Die Elektrode geht immer in einen Gleichgewichtszustand über. Diese Gleichgewichtspotentiale wurden in jeder Lösung verschieden gefunden. So stellt sich z. B. *Cr* in norm. *KCl*, die mit Wasserstoff gesättigt war, auf — 0·305 Volt, bei einem anderen Versuch auf — 0·130 Volt, in sauerstoffhaltigem *KCl* auf + 0·040 Volt ein. Ich bemerkte sofort, dass das Gleichgewichtspotential um so unedler war, je länger ich das Gas durch den Elektrolyten hatte durchtreten lassen, d. h. je gründ-

licher der Luftsauerstoff daraus verdrängt war. Ich konnte so durch verschieden langes Durchleiten von Gas bewirken, dass sich das Potential auf jeden — innerhalb gewisser Grenzen genommen — beliebigen Wert festlegte. Es existiert hier natürlich ein höchster passiver und ein niedrigster aktiver Wert. Diesen niedrigsten Potentialwert bezeichnen Muthmann und Fraunberger als das natürliche Potential eines Metalles. Als weiteres Ergebnis meiner Untersuchungen lässt sich also folgender Satz hinstellen: Ein passivierbares Metall kann in einem neutralen Elektrolyten innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Potentialwert annehmen. Dieser ist allein abhängig von der Menge des in dem Elektrolyten gelösten (Luft-) Sauerstoffes. Auf dieses Gleichgewichtspotential stellt sich die Elektrode sowohl von der edlen wie auch von der unedlen Seite ein.

3. Die Versuchsreihen zeigen ferner, dass man durch Schmirgeln, also durch Erneuerung der Oberfläche das Potential einer passivierbaren Elektrode bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff so tief herunterbringen kann, wie es durch ein anderes Mittel an Luft nicht möglich ist. Diese Tatsache beweist, dass die Passivierung durch Sauerstoff durch eine Veränderung der Oberfläche des Metalles vor sich geht. Die durch Schmirgeln sauerstofffrei gemachte Metalloberfläche zeigt zu Anfang der Beobachtung ein sehr unedles Potential, das in fast allen Fällen ein wenig edler wird. Dies Edlerwerden des Potentials führe ich darauf zurück, dass trotz der grössten Sorgfalt bei Anstellung der Versuche die Flüssigkeiten noch Spuren von Sauerstoff enthielten. Es ist sehr schwierig, aus den Gasen die letzten Mengen Sauerstoff zu entfernen und diese werden von der Flüssigkeit wegen des grossen Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffs besonders hartnäckig zurückgehalten. Zugunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, dass in dem Augenblick, wo man Sauerstoff in die Flüssigkeit leitet, das Potential sprungweise in die Höhe geht.

Im vorhergehenden ist angenommen worden, dass entsprechend den Versuchen auf S. 244 molekularer Wasserstoff indifferent ist, und dass seine konservierende Wirkung auf das aktive Potential nur in der Verdrängung von Sauerstoff besteht. Um dies streng zu beweisen, musste noch das Verhalten der Metalle in Lösungen untersucht werden, die überhaupt kein Gas gelöst enthielten. Um mit gasfreien Lösungen arbeiten zu können, baute ich den Apparat so um, dass durch Kochen und Auspumpen jede Spur der Gase entfernt werden konnte.

Von den vielen Betrachtungen teile ich nur eine Reihe mit; die übrigen auch mit den anderen Metallen erhaltenen waren ganz analog.

Tabelle 4.

Fe **in 1-norm.** *KCl.*

Z	*P*	Gas	*Z*	*P*	Gas
1	— 0·385	gasfrei	An der Feile geschmirgelt!		
5	— 0·399	„	2	— 0·461	*N*
23	— 0·416	„	9	— 0·462	„
50	— 0·426	„			
Am Stein geschmirgelt!			0	— 0·462	*O*
1	— 0·363	„	$^1/_2$	— 0·393	„
5	— 0·396	„	1	— 0·350	„
An der Feile geschmirgelt!			2	— 0·331	„
1	— 0·448	„	5	— 0·298	„
5	— 0·451	„	10	— 0·290	„
0	— 0·451	*N*	17	— 0·281	„
2	— 0·439	„			
7	— 0·442	„			
10	— 0·445	„			

Die Versuche zeigten einwandfrei, dass die passivierbaren Metalle in Lösungen, die mit H_2 und N_2 gesättigt sind, dasselbe tiefe Potential annehmen wie in gasfreier Lösung.

Es wirken also die Gase H_2 und N_2 auch im gelösten Zustande nicht aktivierend. Sie verhalten sich vollkommen indifferent. Von den untersuchten molekularen Gasen ist allein der Sauerstoff imstande, den Lösungsdruck eines passivierbaren Metalles zu beeinflussen. Sowohl in gasförmiger als auch in gelöster Form passiviert er energisch.

Nebenbei möge noch erwähnt werden, was sich aus allen meinen Versuchen ergab, dass Aufrauhen der Oberfläche aktivierend wirkt, Polieren dagegen passivierend.

3. Einfluss des im Metall gelösten Wasserstoffs.

Es erhebt sich nun noch die Frage: Ist der im Metall gelöste Wasserstoff ebenfalls indifferent, geht das bei der Elektrolyse entwickelte und in das Metall diffundierende Wasserstoffion, das nach den früheren Versuchen den aktiven Zustand bedingt, in kürzerer oder längerer Zeit in den molekularen Wasserstoff über, der keine Wirkung mehr ausübt? Um diese Frage zu entscheiden, ging ich von folgender Überlegung aus.

Da alle durch Elektrolyse an der Kathode niedergeschlagenen Metalle stark wasserstoffhaltig sind, musste sich durch Vergleich der neben-

einander gemessenen Potentialwerte einer elektrolytisch niedergeschlagenen und einer gewöhnlichen Elektrode gegen gasfreien Elektrolyten der Einfluss des im Metall okkludierten Wasserstoffs auf das Potential ergeben. Ich habe diesbezügliche Versuche mit Nickel angestellt.

Das freie Ende eines in eine Glasröhre mit Siegellack eingekitteten reinen Nickelstabes wurde mit einem Überzug von elektrolytischem Nickel nach dem von Neumann[1]) angegebenen Verfahren versehen. Die Elektrode hatte eine Oberfläche von ungefähr 1 qcm. Als zweite Elektrode benutzte ich einen reinen Nickelstab. Gemessen wurde gegen gasfreies 0·5-norm. $NiSO_4$. Um beide Elektroden zu gleicher Zeit in das Elektrodengefäss bringen zu können, änderte ich den S. 246 beschriebenen Apparat dadurch um, dass ich, um die Luft abzuschliessen, eine Glasglocke mit zwei Hälsen zum Einbringen der Elektroden gebrauchte. Als Atmosphäre in der Glasglocke wurde, um Luftsauerstoff möglichst fernzuhalten, Stickstoff gewählt.

Nach Beendigung der Elektrolyse (von 4 Stunden Dauer) wurde die Elektrolyt-Nickelelektrode in gasfreiem $NiSO_4$ abgespült und sofort eingetaucht und ihr Potential gemessen. Sodann wurde die schon früher in den Apparat eingebrachte Stabnickelelektrode geschmirgelt, eingetaucht und ihr Potential bestimmt.

Tabelle 5.

Zeit nach Eintauchen	Potential des Elektrolyt-*Ni*	Potential des Stab-*Ni*
1 Min.	— 0·265	— 0·249
2 „	— 0·260	— 0·253
10 „	— 0·206	— 0·112
20 „	— 0·180	— 0·080
	Es wurde Luft durch den Elektrolyten geleitet	
0 „	— 0·167	— 0·080
1 „	— 0·083	+ 0·032
5 „	— 0·069	+ 0·094
15 „	— 0·054	+ 0·134
16 Stunden	+ 0·028	+ 0·359

Beide Elektroden zeigen fast das gleiche Anfangspotential, woraus sich schliessen lässt, dass der in einem Metall okkludierte Wasserstoff das aktive Potential desselben nicht bedingt.

Da es sich nicht vermeiden liess, dass beim Einbringen der Elektroden Sauerstoffteilchen aus der Luft mit in den Elektrolyten ein-

---

[1]) Analyt. Elektrolyse d. Metalle. S. 116 (1897).

geschleppt wurden, so sind die Anfangspotentiale nicht genau gleich. Als Luft durch den Elektrolyten geleitet wurde, stieg das Potential bei der Stab-Nickelelektrode sehr schnell zu einem passiven Wert an. An der Elektrolyt-Nickelelektrode ging der Anstieg erheblich langsamer von statten. Der im Metall gelöste Wasserstoff wirkt auf das aktive Potential konservierend.

Aus den Versuchen geht somit hervor, dass ein grosser Unterschied besteht in bezug auf die Aktivierung zwischen im Metall gelöstem molekularen Wasserstoff, der indifferent ist und Wasserstoff in statu nascendi. Der in das Metall dringende Wasserstoff befindet sich zunächst im Ionenzustand — dieser ist wirksam; nach längerer oder kürzerer Zeit lagert er sich um und geht in molekularen Wasserstoff über, der indifferent ist.

Die obigen Versuche sind allerdings nicht eindeutig; denn nach Le Blanc ist Nickel in Nickelsulfat stets passiv und es würde sich demnach bei meinen Experimenten nur um verschiedene Grade des passiven Zustands handeln. Dazu kommt, dass nach Rathert Elektrolytchrom in verdünnter H_2SO_4 aktiv ist, gewöhnliches Chrom dagegen nicht, was mit meinen mit Nickel erhaltenen Ergebnissen in Widerspruch steht. Aus militärischen Gründen habe ich diese Verhältnisse nicht mehr aufklären können; Versuche hierüber sind aber schon im Gange.

Muthmann und Fraunberger definieren das wahre Potential als „den Potentialsprung, welchen die von jedem Fremdkörper, also auch von jedem Gas befreite Oberfläche eines Metalls bei der Messung ergibt". Diese Definition ist nicht brauchbar; sie wird nie eine sichere Messung zulassen. Jede Elektrode wird beim Eintauchen in einen lufthaltigen Elektrolyten, noch ehe die schnellste Messung erfolgen kann, momentan durch den gelösten, im Elektrolyten enthaltenen Sauerstoff stark passiviert. Dies zeigt der sprungartige Potentialanstieg, den ich beobachtete, sobald in einem sauerstoffreien Elektrolyten Sauerstoff eingeleitet wurde. Das natürliche, wahre Potential eines Metalles stellt sich nur als messbare konstante Grösse dar, wenn man es definiert als den Potentialsprung, den das reine Metall gegen den reinen Elektrolyten zeigt. Unter rein ist hierbei die Freiheit von jedem Fremdkörper, also auch von jedem Gase verstanden: Da von den Gasen sich nur der Sauerstoff als wirksam erweist, darf man auch die in wasserstoff- oder stickstoffgesättigter Lösung erhaltenen Werte als wahre Potentiale ansehen. Die von mir beobachteten tiefsten Werte gibt die Tabelle 6 wieder.

Tabelle 6.

Metall/Elektrolyt	Tiefstes Pot. nach Schmirgeln	Gasgehalt des Elektrol.	Tiefstes konstantes Pot.	Gasgehalt des Elektrolyten
Cr/1-norm. *KCl*	— 0·527	H_2	— 0·400	gasfrei
Fe/1-norm. $FeSO_4$	— 0·426	„	— 0·410	H_2
Fe/1-norm. *KCl*	— 0·538	„	— 0·493	„
Ni/1-norm. $NiSO_4$	— 0·325	„	— 0·282	gasfrei
Ni/$^1/_{25}$-norm. $NiSO_4$	— 0·322	gasfrei	— 0·310	„
Ni/$^1/_{50}$-norm. $NiSO_4$	— 0·346	H_2	— 0·330	„
Ni/1-norm. *KCl*	— 0·420	„	— 0·410	H_2

Durchweg lassen sich tiefe Potentiale besser in H_2-gesättigter Lösung erhalten als in gasfreier, weil durch das Gas der Sauerstoff gründlicher aus dem Elektrolyten und der Atmosphäre des Apparates verdrängt wird. Die Beobachtungen an geschmirgelten Elektroden machte ich frühestens eine halbe Minute nach dem Eintauchen. Wenn es gelingt, den Sauerstoff restlos, bis auf das letzte Molekül, vom Metall und aus dem Elektrolyten zu beseitigen, wird man die von mir beobachteten Werte noch übertreffen können. Muthmann und Fraunberger haben die Potentiale nach Schmirgeln um 0·1—0·15 Volt unedler gemessen. Es ist jedoch von Förster, Grave und Rathert schon wahrscheinlich gemacht, dass sie die durch mechanische Reinigung erzielten Werte zu tief gemessen haben. Meine Werte stimmen mit denen der genannten Forscher hinreichend überein, übertreffen aber die von E. P. Schoch und A. Schweitzer an Nickel gemessenen.

Schluss.

Die vorstehenden Versuche sprechen zugunsten der Auffassung, dass das Wasserstoffion aktivierend und der Sauerstoff passivierend wirkt. Jedoch sind sie nicht entscheidend; da es mir nicht möglich ist, sie fortzusetzen, sind im hiesigen Laboratorium neue Versuche begonnen worden, die hoffentlich zu einer Klärung dieser Frage führen werden.

Ergebnisse.

1. Es wird nachgewiesen, dass in Eisen gelöster Wasserstoff nicht nur dadurch passives Eisen aktiviert, dass er den eventuell im Metall gelösten Sauerstoff vertreibt, sondern dass er direkt an der Aktivierung teilnimmt. Dies steht in Widerspruch zur Sauerstofflegierungs- und zur Oxydhauttheorie der Passivität, steht jedoch im besten Einklang mit der Wasserstofftheorie. Molekularer Wasserstoff vermag passives Eisen nicht zu aktivieren; die Aktivierung bei der Diffusion von Wasserstoff

durch Eisen rührt von Wasserstoff in statu nascendi, von dem Wasserstoffion her.

2. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, aktives Eisen durch Diffusion von naszierendem Sauerstoff zu passivieren.

3. Ein passivierbares Metall kann in einem neutralen Elektrolyten innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Potentialwert annehmen. Dieser ist allein abhängig von der Menge des in dem Elektrolyten gelösten Luftsauerstoffes. Auf dieses Gleichgewichtspotential stellt sich die Elektrode sowohl von der edlen wie auch von der unedlen Seite ein.

4. Durch Schmirgeln, also durch Erneuerung der Oberfläche, kann man das Potential einer passivierbaren Elektrode so tief herunterbringen, wie es durch andere Mittel an Luft nicht möglich ist. Diese Tatsache beweist, dass die Passivierung durch Sauerstoff durch Veränderung der Oberfläche des Metalles vor sich geht.

5. Die Gase H_2 und N_2 wirken konservierend auf das aktive Potential, indem sie sich der Elektrode gegenüber indifferent verhalten.

6. Passivierbare Metalle nehmen in Lösungen, die mit H_2 und N_2 gesättigt sind, dasselbe tiefe Potential an wie in der gasfreien Lösung. Also verhalten sich auch gelöster Wasserstoff und Stickstoff indifferent. Von den molekularen Gasen H_2, N_2 und O_2 ist allein der Sauerstoff imstande, den Lösungsdruck eines passivierbaren Metalles zu beeinflussen. Sowohl in gasförmiger als auch in gelöster Form passiviert er energisch.

7. Aufrauhen der Oberfläche wirkt aktivierend, Polieren dagegen passivierend.

8. Das natürliche, wahre Potential eines Metalles stellt sich nur als messbare konstante Grösse dar, wenn man es definiert als den Potentialsprung, den das reine Metall gegen den reinen Elektrolyten zeigt, wobei unter rein die Freiheit von jedem Fremdkörper, also auch von jedem Gase zu verstehen ist.

Münster i. W., Physikalisches Institut.

Bücherschau.

Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens. Von Walter Mathesius. Mit 39 Figuren und 106 Diagrammen im Text und auf einer Tafel. (Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg.) XVI + 439 Seiten. Verlag von Otto Spamer, Leipzig 1916. Preis geh. M. 26.—, geb. M. 28.—.

Das vorliegende, von einem fachmännisch durchaus zuständigen Autor, der das Gebiet an zahlreichen Stellen durch schöpferische Arbeit bereichert hat, geschaffene Werk ist ein weiteres schlagendes Beispiel für die ausserordentlich tiefgreifende und weit reichende Befruchtung, welche die Entwicklung der Chemie nach der physikalisch-mathematischen Seite im letzten Vierteljahrhundert gerade in den wichtigsten Anwendungsgebieten dieser Wissenschaft bewirkt hat. Denn von allen chemischen Industrien ist wohl keine so wichtig in bezug auf den Umfang der geförderten Werte, wie die Mannigfaltigkeit der Anwendungen der erzielten Produkte, wie die Industrie der Eisengewinnung. Sie liefert der mechanischen Technik das einzige Konstruktionsmaterial, durch dessen Anwendung die immer mehr ins Riesenhafte wachsenden Aufgaben des gegenwärtigen Lebens und Verkehrs (und wie wir augenblicklich leider auch hinzufügen müssen auch die Bedürfnisse des gegenwärtigen Krieges) gelöst werden können.

Das Buch zerfällt in fünf Teile, welche nacheinander behandeln: physikalische und chemische Gesetze und Erfahrungstatsachen; die Brennstoffe; die Erzeugung von Roheisen; die Erzeugung von Flusseisen; die Eisen- und Stahlgiesserei.

Der physiko-chemisch vorgebildete Leser wird sich in dem vorliegenden Werk alsbald heimisch finden, indem er dessen Denk- und Arbeitsmittel als völlig übereinstimmend mit denen der ihm geläufigen Begriffsgebiete finden wird. Sogar so intime Bekannte wie das von W. Gibbs herrührende Dreiecksdiagramm wird er als von der Praxis hochwillkommen geheissene Helfer zur Lösung rein technischer Probleme, wie die Möllerberechnung beim Eisenhochofen, wiederfinden. An Kapiteln, die er unmittelbar für den Unterricht zur Veranschaulichung allgemeiner Tatsachen und Begriffe verwerten kann, ist demgemäss kein Mangel. Das ganze Werk mag als erfreuliches Zeichen für die innere Einheit von Theorie und Praxis, von Wissenschaft und Industrie angesehen werden, die nirgend gedanklich so weit geführt und praktisch so weit verwirklicht worden ist, wie gerade in Deutschland.

Und auch für die Zukunft soll dieses Werk, welches von der erfolgreichen Wechselwirkung der lang getrennten Gebiete Zeugnis gibt, eine Anregung sein, die zahlreichen Gebiete der chemischen Technik, welche der vollständigen Durchdringung mit dem neuen Licht noch harren, in gleichem Sinne in Bearbeitung zu nehmen, und dadurch sowohl den geistigen Nutzeffekt der wissenschaftlichen Arbeit, wie auch den wirtschaftlichen Nutzeffekt der Technik um ein erhebliches zu steigern. *W. O.*

Hefe und Gärung in ihrer Abhängigkeit von Wasserstoff- und Hydroxylionen von F. Hägglung, Stockholm. Mit 4 Textabbildungen. 46 Seiten. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von W. Herz, Breslau. Band XXI. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1914. Preis M. 1.50.

Die Schrift bringt eigene Untersuchungen des Verfassers über den im Titel genannten Gegenstand, welche sich auf eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Arbeiten über das gleiche Problem aufbauen. Zu einfachen und allgemein aussprechbaren Ergebnissen haben diese Arbeiten zunächst nicht geführt, wohl aber zu einer grossen Menge einzelner interessanter Beziehungen, welche ein beginnendes Licht auf den Chemismus des Lebens und die massgebende Rolle der Katalysatoren hierbei werfen. *W. O.*

Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie herausgegeben von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft unter der Redaktion von G. Linck. Vierter Band mit 23 Abbildungen. 384 Seiten. Jena, Verlag von Gustav Fischer, 1914. Preis brosch. M. 12.—.

Der vorliegende Band bringt an zusammenfassenden Berichten folgende: K. A. Redlich, Die Bildung des Magnesits und sein natürliches Vorkommen; M. v. Laue, Die Sichtbarmachung des Raumgitters der Kristalle durch Röntgenstrahlen; M. Berek, Über Zirkularpolarisation; A. L. Day, Das Studium der Mineralschmelzpunkte; A. Schwantke, Neue Mineralien; L. Milch, Die Systematik der Eruptivgesteine II; M. Stark, Petrographische Provinzen; K. Schulz, Die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung der Mineralien und Gesteine und der künstlich hergestellten Stoffe von entsprechender Zusammensetzung.

Den Lesern der Zeitschrift wird von diesen Berichten, die auch einzeln zugänglich sind, der von dem Entdecker M. v. Laue abgestattete über die Sichtbarmachung des Raumgitters der Kristalle durch Röntgenstrahlen bei weitem als der interessanteste erscheinen. In der Tat hat dieser glückliche Gedanke alsbald zu einer ausserordentlich mannigfaltigen und eindringenden Forschung über die Raumstruktur der Kristalle geführt und damit Aufgaben der Lösung nahe gebracht, welche seit hundert Jahren nur als Wünsche am fernen Horizonte der Kristallographen und Chemiker und als Ziele mehr oder weniger phantastischer und willkürlicher Flugversuche verwegener Theoretiker bekannt waren. Es ist sehr bemerkenswert, dass dieser Nachweis der körnigen Beschaffenheit der Materie zeitlich zusammenfällt mit den Nachweisen auf ganz anderem Gebiete, die zu dem gleichen Ergebnis geführt hatten. *W. O.*

Einführung in die physikalische Chemie von J. Walker. Zweite vermehrte Auflage nach der siebenten Auflage des Originals übersetzt und herausgegeben von D. v. Steinwehr. Mit 62 Abbildungen. VIII + 503 Seiten. Braunschweig Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1914. Preis geh. M. 9.—, in Leinw. M. 10.—.

Sowohl die englische, wie die deutsche Ausgabe dieses Werkes sind an dieser Stelle seinerzeit angezeigt worden, so dass der Hinweis auf die bald nötig gewordene zweite Auflage der deutschen Ausgabe hier genügen mag. *W. O.*
